

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология и природопользование»

биологический факультет

кафедра экологии

РУКОВОДСТВО К БОЛЬШОМУ ПРАКТИКУМУ
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА ПОЧВ»

Руководство к лабораторным занятиям

Подпись руководителя ИОНЦ

Дата

Екатеринбург
2008

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО экспертно-конкурсной комиссией
ИОНЦ Экология и природопользование

2008 года

Председатель комиссии

В руководстве к лабораторным занятиям рассмотрены теоретические основы физико-химических методов анализа почв, методики выполнения лабораторных анализов и ход расчетов изучаемых показателей.

Методические рекомендации разработаны для студентов, проходящих большой специальный практикум, выполняющих курсовые и дипломные работы, и аспирантов.

Составители:

д.б.н. Г.И. Махонина,

к.б.н. О.А. Некрасова,

к.б.н. В.В. Валдайских

Раздел I. Химические свойства почв

Работа № 1. Подготовка почвы к химическому анализу

Задачей физико-химического анализа почв является получение данных для их физико-химической характеристики, которая позволяет выявить генезис и свойства почв, а также способы повышения их плодородия.

Цель работы: подготовить почвенный образец для дальнейшего определения в нем содержания различных химических элементов и установления физико-химических характеристик изучаемой почвы путем удаления корней, новообразований и включений и измельчения образца. Измельчение вещества перед анализом дает возможность более полного взаимодействия анализируемого вещества с реактивами.

Ход работы

Прежде всего почву готовят для отбора аналитической пробы. Для этого почвенный образец массой 600-750 г размещают на листе бумаги и удаляют из него корни, включения и новообразования. Дернину тщательно отряхивают от комочков почвы.

Крупные комки почвы либо разламывают руками, либо раздробляют в фарфоровой ступке до комков диаметром 5 мм. Цель такого измельчения - получить более однородный образец и иметь возможность тщательно перемешать его при взятии средней пробы, которая должна характеризовать все свойства исследуемой почвы.

Среднюю пробу берут квартованием. Для этого измельченный дроблением образец после перемешивания располагают в виде квадрата или прямоугольника и делят диагоналями шпателем на четыре равные части. Две противоположные части высыпают в картонную коробку для дополнительных определений (структура, прочность). Ввиду того, что в ходе БСП эти исследования не проводятся, мы продолжаем работу с полным почвенным образцом.

Далее отбирается лабораторная проба на определение органического углерода и азота. Почву тщательно перемешивают и распределяют по листу,

ровным слоем толщиной 0,5 см в виде квадратов или прямоугольников, которые делят горизонтальными и вертикальными линиями на небольшие квадраты или прямоугольники площадью $3 \times 4 \text{ см}^2$.

Из каждого квадрата или через один берут шпателем небольшое количество почвы, захватывая её на всю глубину слоя. Для определения органического углерода и азота требуется около 10 г почвы (десертная ложечка). Если за один приём не удастся набрать это количество, то почву перемешивают, снова делят на квадраты и опять берут пробы.

Взятую пробу распределяют на бумаге, тщательно отбирают корешки с помощью пинцета, раздавливая им комочки. Многочисленные корешки почвы дернового горизонта удаляют наэлектризованной стеклянной палочкой. Для этого её натирают кусочком шерстяной ткани и быстро проводят ею над распределённой тонким слоем почвой. Мелкие корешки притягиваются к палочке. Палочку НЕЛЬЗЯ ДЕРЖАТЬ СЛИШКОМ БЛИЗКО К ПОЧВЕ во избежание притягивания к ней илистых частиц!

После отбора корешков почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 0.25 мм. Частицы почвы, остающиеся на сите, растирают в ступке с помощью пестика и повторно просеивают. Пробы тщательно перемешивают и хранят в пакетике из кальки с обозначением номера разреза и глубины горизонта.

Оставшуюся после лабораторной пробы на С и N почву по частям растирают пестиком в фарфоровой ступке. Измельчение вещества перед анализом даёт возможность более полного взаимодействия анализируемого вещества с реактивом. Почву в ступке растирают по возможности раздавливанием. Измельчённый образец просеивают через почвенное сито с отверстиями диаметром 1 мм. Цель просеивания - отделение мелкозёма от обломков минералов и горных пород. Почвенные агрегаты, оставшиеся на сите, снова измельчают в фарфоровой ступке и снова просеивают.

Просеянную почву хранят в бумажных пакетах с этикетками. Перед взятием навески образец необходимо хорошо перемешивать!

Работа № 2. Определение гигроскопической влаги

Цель работы: установить содержание в почве влаги, адсорбированной на поверхности почвенных частиц из воздуха, которая доступна для растений. Гигроскопическая влага находится в равновесии с водяным паром атмосферы и характеризует влажность воздушно-сухой почвы. Ее величина зависит от содержания в почве гумуса и глинистых частиц. Процент содержания влаги используется для пересчетов результатов анализа на абсолютно сухую навеску.

Методы работы. Содержание гигроскопической влаги устанавливают гравиметрическим (весовым) методом по разнице между массой воздушно-сухой навески почвы и высушенной при 100-105⁰С, определенной с точностью до четвертого знака после запятой (то есть все взвешивания проводятся на аналитических весах).

Ход работы

Чисто вымытый тонкий стеклянный стаканчик с пришлифованной стеклянной крышкой (бюкс), предварительно высушенный при 100-105⁰С, взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Затем стаканчик наполняют примерно до половины воздушно-сухой почвой, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1мм, и снова взвешивают с указанной ранее точностью.

Стаканчик с почвой ставят открытым в сушильный шкаф, причем крышку устанавливают сверху в вертикальном положении. И крышка, и стаканчик подписываются карандашом. Почву высушивают в сушильном шкафу при 100-105⁰С в течение 5 часов.

По окончании высушивания стаканчики вынимают щипцами, закрывают крышками и ставят в эксикатор для охлаждения. Эксикатор аккуратно переносят в весовую комнату, придерживая крышку большими пальцами. По охлаждении в течение 20-30 минут бюксы взвешивают на аналитических весах закрытыми и по потере в весе вычисляют содержание гигроскопической

влаги в почве.

Представление результатов. Результаты всех взвешиваний и расчеты должны быть представлены в следующей форме:

№ образца	Масса бюкса a	Масса бюкса с исходной навеской b	Навеска почвы $b-a=c$	Результаты взвешивания после сушки d	Масса абсолютно сухой почвы $d - a = e$	Потеря в массе почвы $c - e = f$	Процент гигровлаги (f/e) 100%
-----------	--------------------	--	--------------------------	--	--	----------------------------------	--

Работа № 3. Определение рН водной и солевой вытяжки

Цель работы: определить реакцию почвенного раствора для оценки ее благоприятности для произрастания растений, растворимости различных химических соединений, развития микрофлоры.

Кислая и щелочная среда реакции является губительной для живущих в почве полезных микроорганизмов; нейтральная, слабокислая и слабощелочная реакция благоприятны. Для большинства культурных растений наиболее благоприятной является нейтральная слабокислая реакция. Реакция почвенного раствора оказывает влияние на растворимость различных химических веществ, влияя на химический состав почвы.

рН водной вытяжки характеризует актуальную реакцию почв. рН солевой вытяжки имеет более низкие значения и характеризует почвенную обменную кислотность.

Методы работы. рН определяют в водной и солевой суспензиях почвы потенциометрическим методом (с помощью рН – метра).

Ход работы

На технических весах отвешивают два раза по 10 г почвы, просеянной через сито диаметром 1мм. Навески помещают в химические стаканчики и приливают мерной колбой к одной из них 25мл воды, а к другой - 25мл 1 н раствора хлорида калия. Вытяжки оставляют на сутки.

Через сутки прямо в суспензии, не взбалтывая осадок, определяют рН водной и солевой вытяжек с помощью рН – метра.

ЗНАЧЕНИЕ pH	РЕАКЦИЯ РАСТВОРА
3,4	Сильнокислая
5	Кислая
6	Слабокислая
7	Нейтральная
8	Слабощелочная
9	Щелочная
10, 11	Сильнощелочная

Представление результатов. Записываются полученные значения pH почвенных вытяжек, дается качественная оценка полученным данным.

Реактивы. 1. 0,1н раствор KCl.

Работа № 4. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Кирсанова фотоколориметрическим методом

Цель работы: определить количество доступных для растений фосфатов.

В растения фосфор поступает исключительно из почвы, где он находится в форме органических соединений, либо в виде минеральных, главным образом фосфорнокислых солей кальция, магния, алюминия и железа. Установлено, что растения в состоянии брать не только водорастворимые, но и растворимые в слабых кислотах фосфорные соли.

При содержании подвижных фосфатов менее 10 мг в 100 г почвы растения испытывают недостаток фосфора, при содержании 10-20 мг степень нуждаемости растений в фосфорных удобрениях оценивается как средняя, если содержание фосфатов больше 20 мг, считается, что растения достаточно обеспечены фосфором. В ряду растений овощные – корнеплоды – зерновые снижается потребность в доступных фосфатах.

Методы работы. Определение проводится в вытяжке Кирсанова. Для

этого фосфаты извлекают из почвы раствором HCl и переводят с помощью молибденовокислого аммония в серной кислоте в окрашенный комплекс («молибденовую синь»).

Затем количество легкорастворимых фосфатов устанавливают фотоколориметрическим методом. Суть метода заключается в том, что с помощью фотоэлектроколориметра (рис. 1, 2) проводят сравнение оптической плотности исследуемого раствора с оптическими плотностями эталонных растворов, содержащих известные концентрации определяемого вещества.



Рис. 1. Общий вид фотоколориметра КФК-2



Рис. 2. Общий вид фотоколориметра КФК-2ПМ

Ход работы

5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, отвешивают на технических весах, помещают её в коническую колбочку ёмкостью 100 мл и приливают пипеткой 25 мл 0,2 н раствора соляной кислоты. Содержимое колбочки взбалтывают в течение одной минуты, оставляют стоять 15 минут и фильтруют в заранее приготовленную чистую колбочку через воронку с обычным фильтром. Берут пипеткой часть фильтрата (5-10 мл), помещают в мерную колбу ёмкостью 50 мл, разбавляют дистиллированной водой примерно до половины ее объема. Добавляют в колбу индикатор α - или β -динитрофенол для нейтрализации раствора по нему до желтой окраски прибавлением по каплям 10%-ного раствора аммиака, а затем обесцвечивают этот раствор каплями 10%-ного раствора серной кислоты. После этого приливают 2 мл 2,5 %-ого раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте и перемешивают содержимое колбы круговыми движениями. Прибавляют три капли раствора хлористого олова в качестве восстановителя, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают несколько раз перевертыванием колбы. Сравнение окрасок проводят спустя 5-10 минут после добавления восстановителя фотометрическим методом. **ВНИМАНИЕ!** Если окраска окажется слишком слабой, определение повторяют с большим количеством жидкости. Если окраска раствора не синяя, а зеленоватая, обратитесь к преподавателю.

Вычисления концентрации определяемого вещества в растворе проводится графическим методом. Для этого по величине оптической плотности эталонных растворов вычерчивают калибровочный график и по нему находят концентрацию определяемого вещества. При проведении окончания работы на спектрофотометре UV-1650 построение калибровочной кривой осуществляет прибор.

Измерение оптической плотности эталонных и анализируемых растворов должно быть проведено с одним и тем же светофильтром (красным), в одной кювете, с одним нулевым раствором и из мерных колб одинаковых объемов.

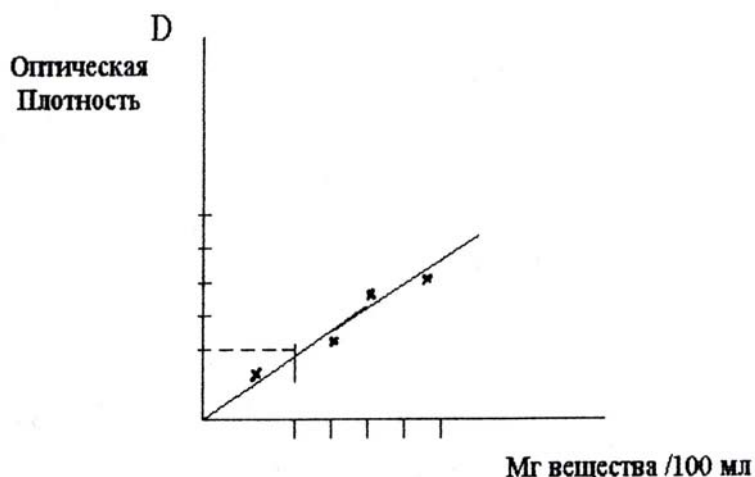
На графике указывают, для какого элемента (соединения) он составлен,

с каким светофильтром и в какой кювете (длина рабочей грани) проведены измерения оптической плотности, на какой объем рассчитана концентрация эталонного раствора.

Калибровочный график вычерчивают, откладывая на оси ординат величины оптической плотности эталонных растворов, а на оси абсцисс - концентрацию этих растворов, после чего проводят прямую от начала координат через пересечение перпендикуляров, восстановленных из отложенных на оси абсцисс и на оси ординат точек.

Измерив оптическую плотность анализируемого раствора, находят на оси ординат точку, соответствующую данному значению оптической плотности, ведут из нее линию, и опускают из нее перпендикуляр на ось абсцисс. По точкам пересечения отсчитывают концентрацию определяемого вещества в данном растворе и пересчитывают на 100г почвы.

Пример расчета. Аликвота, равная 10 (5) мл, соответствует 2(1) г почвы. В этом случае для пересчета содержания P_2O_5 на 100 г следует найденное по калибровочному графику значение содержания фосфатов в растворе следует умножить на 50 (100).



Расчеты

Представление результатов. Полученные результаты должны быть представлены в виде калибровочного графика и расчетов содержания P_2O_5 в 100 г почвенных образцов.

Реактивы. 1. 0,2 н HCl. Берут 16,4 мл HCl пл. 1,19, разбавляют дистиллиро-

ванной водой до 1 л и перемешивают.

2. Раствор молибденовокислого аммония в 10 н H_2SO_4 . В колбу из термостойкого стекла, поставленную на асбест, наливают 500 мл дистиллированной воды и осторожно вливают в нее при помешивании 280 мл H_2SO_4 пл. 1,84. Берут 25 г х. ч. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, растворяют в 200 мл нагретой до 60^0 дистиллированной воды, при наличии механических примесей раствор фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Водный раствор молибденовокислого аммония вливают небольшими порциями при постоянном помешивании в раствор серной кислоты. После охлаждения до комнатной температуры доводят общий объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

3. Раствор двухлористого олова. Берут 2,5 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и растворяют при нагревании в 24 мл HCl пл. 1,19. После охлаждения приливают дистиллированную воду до 100 мл.

4. Индикатор $\alpha(\beta)$ -динитрофенол. 0,25 г соли $C_6H_4O_5N_2$ растворить в 100 мл воды при нагревании до 50^0 . На следующий день сливают прозрачный раствор с выпавших кристаллов и используют в работе, а кристаллы сохраняют.

5. 10% NH_4OH .

6. 10% H_2SO_4 .

7. Образцовый раствор P_2O_5 . 0,1917 г KH_2PO_4 растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят водой до метки, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Он используется как запасной. Далее из него путем разбавления получают рабочий раствор с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл.

Из рабочего раствора готовят серию эталонных растворов. Берут 10 мерных колб емкостью 50 мл и в каждую из них наливают бюреткой указанные ниже количества рабочего раствора KH_2PO_4 с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл.

№ эталона	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество мл рабочего раствора	0,5	1	2	3	4	5	10	15	20	25
Содержание P_2O_5	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25

(мг в 50 мл)										
--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Из каждого эталонного раствора берут аликвоту 5 (10) мл и проводят окрашивание по той же схеме, что и для исследуемых растворов.

Работа № 5. Определение обменных натрия и калия

Цель работы: определить количество доступных для растений соединений калия и натрия.

Определение Na^+ и K^+ осуществляется пламенно-фотометрическим методом в тех же вытяжках, в которых определялись подвижные формы фосфора.

Определение Na^+ и K^+ на пламенном фотометре ПФМ

Фотоэлектрический пламенный фотометр ПФМ (рис. 3.) предназначен для пламенно-фотометрического количественного определения щелочных и щелочноземельных элементов в пламени пропан-воздух или ацетилен-воздух.

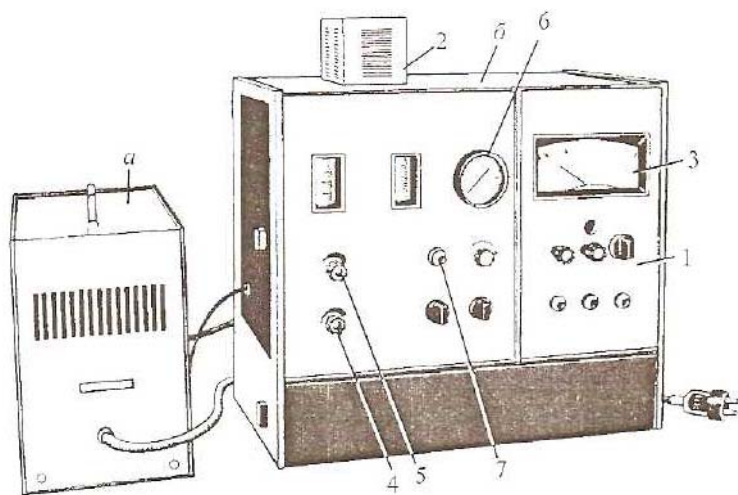


Рис. 3. Пламенный фотометр ПФМ

a - блок питания; *б* - блок фотометра: 1 - монохроматор, усилитель, 2 - горелка, 3 - отсчетный прибор - миллиамперметр, 4 - регулятор давления воз-

духа, 5 - регулятор давления газа, 6 - газовый манометр, 7 - ручка установки светофильтра

Перед проведением измерений необходимо следующее:

1. Включить прибор в сеть и дать ему прогреться в течение времени, указанного в руководстве по эксплуатации.

2. Включить компрессор и рукояткой вентиля «Воздух» установить по манометру давление воздуха в пределах 0,2-0,4 атм (20-40 кПа).

3. Перед подачей газа (пропана или ацетилена) в горелку необходимо проверить исправность зажигания - при нажатии кнопки «Зажигание» через смотровое окно вентилем фотометра «Газ» плавно увеличивают подачу горючего газа, контролируя его давление по манометру. Рабочее давление пропана должно составлять 40-80 мм, а давление ацетилена - 100-200 мм водного столба. Если давление газа достигает указанной величины, нажимают на кнопку «Поджиг пламени» до воспламенения горючей смеси.

5. Регулируя подачу газа и воздуха, добиваются устойчивого горения пламени. При этом внешний конус пламени должен быть светло-голубым и иметь резкие контуры. Выбранный режим работы горелки (давление газа и воздуха) записывают в журнал и при повторном включении прибора устанавливают такое же давление.

6. В зависимости от особенностей используемого прибора, в оптическую систему вводят светофильтр, соответствующий определяемому элементу или настраивают монохроматор на нужную длину волны.

7. Определение концентрации исследуемых элементов следует начинать с построения калибровочного графика для каждого элемента по стандартным растворам известной концентрации. Для того чтобы снизить мешающее влияние состава раствора на определение концентрации, состав стандартных растворов должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора. Это правило справедливо для всех методов атомной

спектрофотометрии, но для фотометрии пламени его нужно соблюдать особенно строго из-за недостаточной селективности метода.

Построение калибровочной кривой совмещают с настройкой усилителя аналитического сигнала, от которого зависит чувствительность определения и соотношение сигнал/шум. Для этого, распыляя в пламя горелки дистиллированную воду, ручкой установки нуля стрелку индикаторного прибора приводят к нулю. После этого распыляют стандартный раствор с концентрацией, немного превышающей предполагаемую максимальную концентрацию элемента в анализируемых растворах. Пользуясь ручками грубой и точной настройки усиления, добиваются отклонения стрелки индикаторного прибора приблизительно на 80-90 % шкалы. После этого вновь распыляют в пламя дистиллированную воду и корректируют положение нуля.

Не рекомендуется при определении низких концентраций элементов пользоваться стандартными растворами с высокими их концентрациями. Не допускается работать в области концентраций, превышающей самый концентрированный стандартный раствор. Это приводит к существенному снижению точности определений.

Когда чувствительность прибора отрегулирована, производят определение концентрации элемента во всей шкале стандартных растворов, начиная с наименьшей концентрации. Отсчеты показаний индикаторного прибора берут после того, как они стабилизируются. При сильных колебаниях стрелки прибора обычно берут среднее значение.

После снятия шкалы стандартных растворов промывают распылитель дистиллированной водой, распыляя ее в пламя, а затем приступают к определению концентрации элемента в анализируемых растворах. После работы с каждой пробой обязательно промывают распылитель, контролируя возвращение на нуль стрелки индикаторного прибора.

Калибровочный график строят либо на миллиметровой бумаге, откладывая по оси абсцисс концентрацию, а по оси ординат показания прибора, либо производят расчет уравнения регрессии на компьютере. В последнем

случае удобно работать с нелинейными калибровочными кривыми. По графику или уравнению находят концентрации элемента в анализируемых растворах.

Определение Na^+ и K^+ на пламенном фотометре PFP-7

PFP-7 - это низкотемпературный пламенный фотометр (рис. 4) с одним каналом эмиссии, разработанный для определения содержания натрия и калия. С помощью дополнительных фильтров можно определять также литий, кальций и барий. Устройство разработано для клинического, лабораторного, промышленного и образовательного применения.

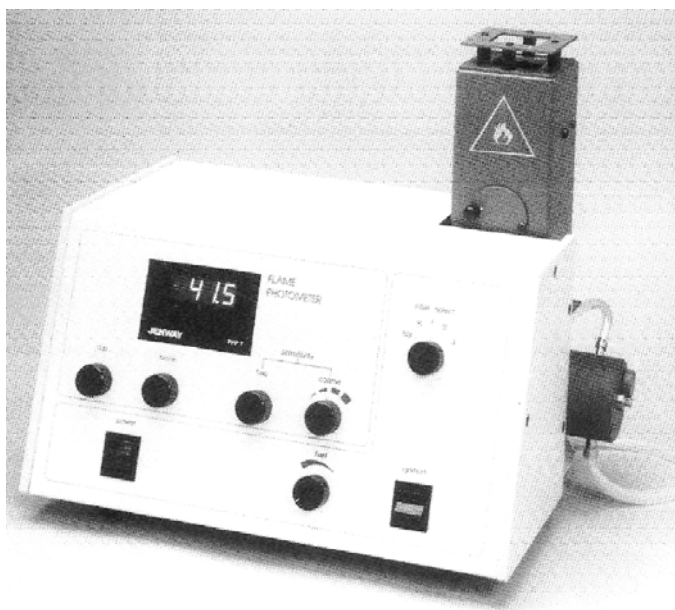


Рис. 4. Общий вид пламенного фотометра PFP-7

Устройство пламенного фотометра PFP-7.

На рис. 5 изображена передняя панель пламенного фотометра PFP-7.

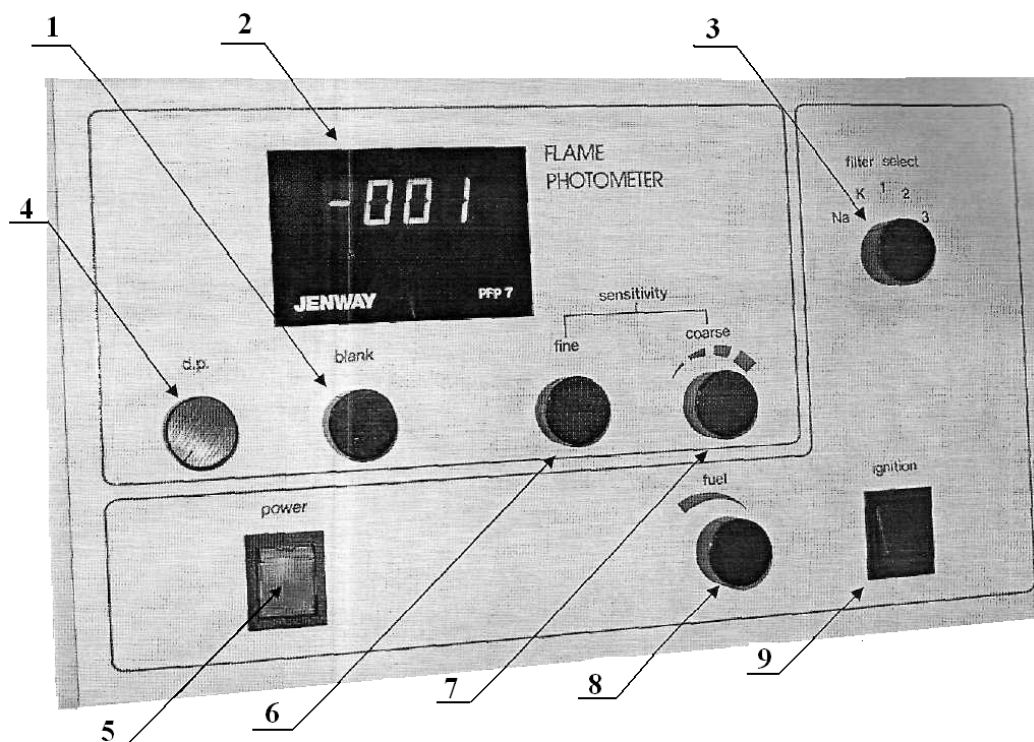


Рис. 5. Передняя панель пламенного фотометра PFP-7

1 - регулятор установки нуля; 2 - дисплей; 3 - переключатель фильтров; 4 - переключатель положения десятичной точки; 5 - тумблер «POWER»; 6 - точный регулятор чувствительности; 7 - переключатель диапазонов чувствительности; 8 - регулятор потока газа; 9 - пружинная кнопка поджига.

1 - регулятор «BLANK» предназначен для установки нулевого значения при калибровке;

2 - дисплей отображает измеренные значения;

3 - переключатель «FILTER SELECT» позволяет выбрать фильтр для анализа соответствующего элемента;

4 - переключатель «D.P.» изменяет положение десятичной точки на дисплее;

5 - тумблер «POWER» предназначен для включения/выключения питания прибора;

6 - регулятор «FINE» позволяет точно регулировать чувствительность прибора при калибровке;

7 - переключатель «COARSE», грубой настройки позволяет переключаться между диапазонами чувствительности;

8- регулятор «FUEL» - регулирует поток газа, позволяя подобрать оптимальный режим горения пламени;

9 - кнопка «IGNITION» при нажатии вызывает электрический разряд между электродом и горелкой, вызывая возгорание газо-воздушной смеси;

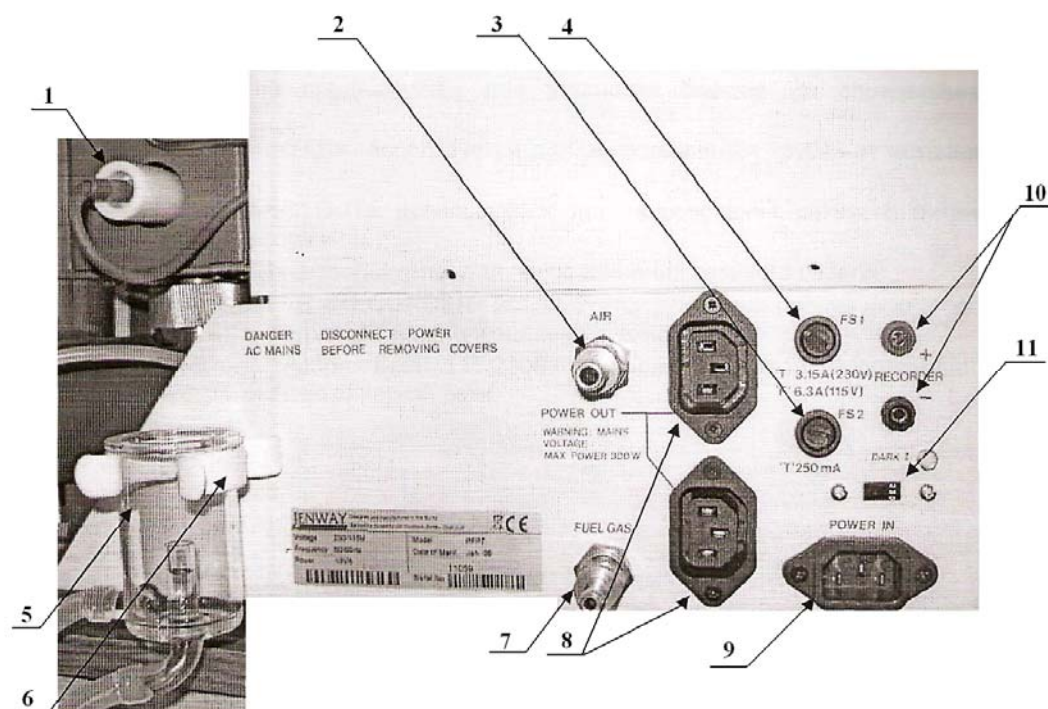


Рис. 6 . Задняя панель пламенного фотометра PFP-7

1 - электрод поджига используется в процессе поджига пламени;

2 - штуцер 5/16" «AIR» используется для присоединения трубки от источника воздуха;

3 - предохранитель «FS2» предназначен для защиты электронной схемы пламенного фотометра PFP7 от перепадов напряжения;

4 - предохранитель «FS1» предназначен для общей защиты прибора и внешних устройств, подключённых к гнезду «POWER OUT» от перепадов напряжения;

5 - сифон предназначен для отвода конденсата из смесительной камеры;

6 - фиксатор сифона предназначен для установки сифона на определённом фиксированном уровне;

7 - штуцер 1/4" «FUEL GAS» используется для присоединения трубки от источника газа;

8 - разъёмы «POWER OUT» используются для подключения сетевого питания внешних устройств (компрессора и пр.);

9 - разъём «POWER IN» используется для присоединения сетевого кабеля;

10 - аналоговый выход 1В «RECORDER» используется для подключения аналогового регистратора (самописца), интегратора или персонального компьютера;

11 - переключатель напряжения 115/230В позволяет выбрать напряжение в соответствии с параметрами электрической сети.

ХОД РАБОТЫ

Необходимо прежде всего убедиться, что сифон в фиксаторе сифона вдавлен до упора вниз и что в U-образной трубке сифона присутствует раствор и нет пузырьков воздуха.

1. Повернуть регулятор «FUEL» до упора по часовой стрелке. Во избежание повреждений регулятора не надо прикладывать к нему больших усилий.

2. Повернуть регулятор «FUEL» на три оборота против часовой стрелки.

3. Открыть подачу газа из источника (баллон с пропаном).

4. Включить подачу воздуха. Убедиться, что воздух поступает, прислушавшись к шипению, возникающему при его прохождении через распылитель. При питании специализированного компрессора через разъём «POWER OUT» включение компрессора осуществляется кнопкой «POWER» на передней панели пламенного фотометра и специального включения подачи воздуха не требуется.

5. Нажать тумблер «POWER» на передней панели. На дисплее отобразятся цифровые показания.

6. Нажать кнопку «IGNITION» и удерживать её нажатой. Следите за индикатором FLM на дисплее. Если индикатор загорелся, это значит, что пламя горит, и кнопку «IGNITION» можно отпустить.

Если индикатор FLM не зажигается в течение примерно 20 секунд, отпустите кнопку и поверните регулятор «FUEL» на один оборот. Нажмите кнопку «IGNITION» ещё на 20 секунд. Этот процесс можно повторять, пока не произойдёт зажигание, но нельзя поворачивать регулятор более чем на 8 оборотов.

7. Установить регулятор «FILTER SELECT» для анализа соответствующего элемента.

8. Ввести капилляр распылителя в емкость с деионизированной водой и установить показания на ноль регулятором «BLANK».

9. Ввести стандартный раствор, имеющий чуть более высокую концентрацию, чем ожидается в образцах для анализа. Отрегулировать с помощью регуляторов «FINE», «COARSE» и переключателя «d.p.» показания дисплея до значения, соответствующего концентрации стандартного раствора.

10. Отрегулировать поток газа, крутя рукоятку регулятора «FUEL», пока не будет достигнуто максимальное значение отклика на вводимый стандартный раствор (максимальное значение отображаемое на дисплее).

Существует задержка между настройкой потока газа и появлением результатов настройки. Поэтому после каждой тонкой настройки сделайте паузу несколько секунд. Необходимо также обратить внимание на то, что оптимальные условия пламени для определения концентраций Na и K различны и при переходе от одного элемента к другому необходимо перенастраивать прибор.

11. Для оптимальной работы прибору необходимо дать возможность прогреться в течение 15 минут. Во время периода прогрева следует капилляр распылителя поместить в емкость с деионизированной водой. Следует отме-

тить, что результаты, адекватные для большинства случаев, можно получить практически сразу после включения, хотя стандартные настройки требуют частой проверки в период прогрева.

Калибровка.

Пламенная фотометрия основана на том, что в определённых диапазонах концентрации излучение пламени прямо пропорционально концентрации распыляемого вещества (рис.). Однако прямая пропорциональная зависимость между излучением и концентрацией существует только при относительно низких концентрациях. При более высоких концентрациях пламя становится насыщенным, и излучение уже не растёт прямо пропорционально концентрации.

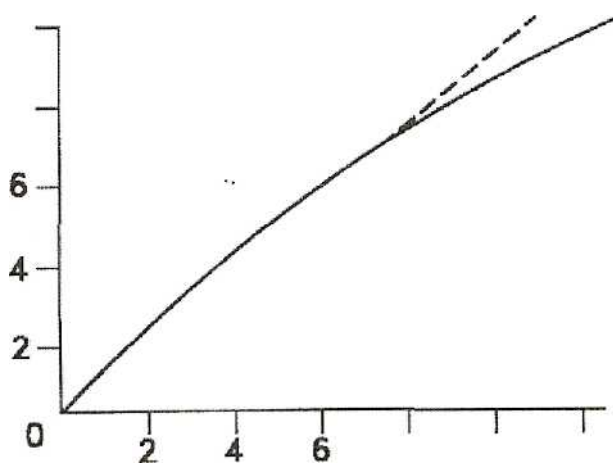


Рис.7. Зависимость интенсивности излучения от концентрации

Если анализируемые образцы не лежат на линейной части кривой, пользователь может разбавить образцы так, чтобы они оказались в пределах линейной части кривой.

Для определения концентрации ионов в требуемых единицах необходимо построить калибровочную кривую и соотносить показания дисплея с концентрацией по этой кривой.

Калибровочная кривая строится с помощью стандартных растворов, содержащих известное количество определяемого элемента. Диапазон концентрации, перекрываемый калибровочной кривой, будет зависеть от ожидаемых концентраций, необходимо чтобы показания для образца оказывались примерно в середине калибровочной кривой.

После построения калибровочной кривой с её помощью определяются значения концентраций для растворов исследуемых образцов.

Важно понять, что для каждого элемента нужно построить свою калибровочную кривую. Если постоянно производятся однотипные измерения, калибровочную кривую достаточно построить один раз, после чего периодически проверять её.

Прибор легко калибруется установкой «нуля» по раствору концентрация которого принята за ноль или по деионизированной воде, а верхнего стандарта - на то же значение, которое он имел при первоначальном построении калибровочной кривой.

Итак, алгоритм работы на пламенном фотометре PFP-7 будет выглядеть следующим образом:

1. Ввести нулевой образец и установить показания на 0 с помощью регулятора «BLANK».

2. Ввести стандартный раствор и отрегулировать с помощью регуляторов «FINE», «COARSE» и переключателя «d.p.» показания дисплея до значения соответствующего концентрации стандартного раствора.

3. Перепроверить установку для нулевого раствора (деионизированная вода) и в случае необходимости отрегулировать с помощью регулятора «BLANK».

4. Когда нулевые и стандартные значения установлены, можно вводить исследуемые образцы и определять для них результаты считыванием показаний прибора и последующим обращением к калибровочной кривой, как описано выше.

5. Необходимо периодически проверять калибровку, вводя нулевой и стандартные растворы. Первое время такую проверку надо проводить после каждых десяти образцов.

6. С помощью переключателя десятичного знака «d.p.» можно выбрать необходимую разрядность получаемых значений. Соответствующий выбор требуется для получения достаточного разрешения.

Выключение пламенного фотометра.

1. Ввести деионизированную воду как минимум на десять минут.

2. Если прибор выключается ненадолго, достаточно отключить питание от прибора нажатием тумблера «POWER». Это позволит безопасно погасить пламя.

3. Перекрыть газ на баллоне (при использовании внешнего источника воздуха перекрыть воздух).

4. В случае отключения на длительный срок или оставления лаборатории без присмотра на время отключения следует полностью отключить питание, вынув шнур из розетки.

Меры предосторожности.

1. Топливные газы, используемые в пламенном фотометре, горючи и поэтому потенциально опасны. Баллоны с горючим газом следует хранить и использовать в полном соответствии с требованиями техники безопасности. В процессе зажигания возможна утечка некоторого количества газа из прибора. Если запах газа сохраняется длительное время, прибор следует немедленно отключить и определить источник утечки с помощью мыльного раствора в местах подсоединения шлангов.

2. Не оставлять работающий прибор с горящим пламенем без присмотра.

3. Верх кожуха трубы прибора сильно нагревается при работе и может причинить ожоги при касании. Никогда не смотрите в трубу в процессе горения. Пользуйтесь смотровым окошком, расположенным на лицевой стороне кожуха трубы за шторкой.

4. Прибор использует потенциально опасные источники электрического питания. Никогда не снимайте кожух с прибора, не убедившись, что он полностью отключён от сети.

Работа № 6. Определение гумуса почв

Цель работы: определить в почве содержание гумуса, важнейшего фактора плодородия.

Органические вещества в значительной степени определяют направление процессов почвообразования. Деятельность растений, животных и микроорганизмов обуславливает накопление органического углерода в почве в виде гумуса. На процессы гумусообразования и гумусонакопления существенно влияют климатические условия. Гумусовые вещества способствуют формированию оптимальной для растений почвенной структуры, являются важнейшим резервом зольных элементов в почве. Таким образом, они определяют ряд ее физических и химических особенностей.

МЕТОДИКА ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ТЮРИНУ

Из специально подготовленной пробы, на кальке берут навеску почвы массой 0,05-0,5 г с точностью до 0,0001 г. Величину навески обычно определяют по цвету нерастертой почвы: для почв, имеющих черный, темно-серый, темно-бурый цвета она составляет около 0,05 г; для горизонтов, окрашенных в серый и бурый цвет навеска составляет 0,1-0,2 г для белесых, желтых, палевых горизонтов - 0,2-0,5 г.

Навеску аккуратно, без потерь, переносят в сухую термостойкую колбу вместимостью 50, 100 или 150 мл, после чего кальку взвешивают повторно и, если необходимо, вводят поправку на массу оставшейся на ней почвы. При использовании электронных аналитических весов навеску почвы можно взвешивать в колбе, предварительно обнулив показания, полученные при взвешивании пустой колбы.

Из бюретки с пришлифованным краном каплями в колбочку наливают 10 мл хромовой смеси - 0,4 н. раствор дихромата калия в серной кислоте 1:1. Объем отмеривают каждый раз от нулевого деления бюретки и спускают

раствор с одинаковой скоростью. Хромовая смесь - это вязкая жидкость, медленно стекающая по стенкам бюретки. Разная скорость вытекания раствора из бюретки может привести к заметной разнице в объемах вытекающей жидкости. Необходимо иметь в виду, что хромовая смесь - сильный окислитель. Даже мельчайшие капли разрушают ткань одежды, а, попадая на кожу, раздражают ее. Колбу закрывают стеклянным "холодильником".

После этого колбы нагревают - их содержимое либо кипятят, либо выдерживают в термостате или солевой бане при температуре 140°C. Показано, что нагревание в термостате при 140°C в течение 20 мин обеспечивает столь же полное окисление органического вещества почвенных проб, как и их кипячение в сернокислom растворе $K_2Cr_2O_7$.

Окисление в термостате при 140°C (модификация метода СПбГУ).
Серию колб с навесками почв и хромовой смесью помещают в термостат, нагретый до 140-150°C, при этом температура понижается. Одновременно в термостат помещают 2-3 колбы с тщательно отмеренными 10 мл хромовой смеси для последующего холостого (контрольного) титрования. Колбы не должны стоять вплотную к стенкам термостата. После того, как температура вновь повысится до 140°C, колбы выдерживают при этой температуре 20 мин. Необходимо строго следить за температурой, так как при ее повышении (>156°C) возможно саморазложение дихромата калия, что даст резко завышенный результат анализа.

Окисление при кипячении (классический вариант метода Тюрина).
Колбы с почвой и 10 мл хромовой смеси, накрытые холодильниками, ставят на нагретую электрическую плитку. При нагревании колб вначале выделяются очень мелкие пузырьки диоксида углерода, затем жидкость закипает. За начало кипения принимают появление первых пузырьков более крупного размера. Кипячение продолжают 5 мин. Кипение должно быть умеренным, без обильного выделения пара. Время и интенсивность кипения контролируют для каждой колбы отдельно. Одновременно проводят контрольный опыт. С этой целью в 2-3 колбы помещают по 10 мл сернокислого раствора дихро-

мата калия (хромовой смеси) и прокаленную пемзу, не содержащую восстановителей, или прокаленную почву во избежание перегрева и разложения $K_2Cr_2O_7$, и выполняют анализ, как указано выше.

При взаимодействии органического вещества почвы с дихроматом калия оранжево-красная окраска раствора переходит в бурую или зеленовато-бурую. Если же раствор становится зеленым даже при исключении перегрева, это свидетельствует об отсутствии избытка Cr_2O_7 . В этом случае анализ повторяют, уменьшая навеску. Если проба приобретает зеленый цвет до нагревания, добавляют еще 10 мл хромовой смеси и нагревают.

Колбам, независимо от того, каким способом проводилось окисление органического вещества, дают охладиться, из промывалки приблизительно 10 мл воды обмывают “холодильник” над горлышком колбы и само горлышко от возможных брызг дихромата и добавляют 5-6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты. При этом раствор в колбе приобретает лилово-бурую окраску. Титруют 0,2 н. раствором соли Мора из бюретки с краном до перехода окраски в зеленую от одной капли. При титровании солью Мора можно использовать специальную установку (рис.). Чтобы предотвратить окисление соли Мора, воздух, поступающий в бутылку, пропускают через склянку со щелочным раствором пирогаллола, который количественно поглощает молекулярный кислород. Но даже при этом нормальность соли Мора не остается постоянной и должна контролироваться при каждой серии определения углерода. Ее можно установить двумя способами - по титрованному водному раствору дихромата калия и раствору перманганата калия.

Установление нормальности раствора соли Мора.

Для установления молярной концентрации эквивалентов или нормальности соли Мора по перманганату калия 10 мл соли Мора приливают из бюретки в колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 5 капель 10 %-го раствора H_2SO_4 и титруют 0,1 н раствором $KMnO_4$, при

готовленным из фиксаля, до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Нормальность раствора соли Мора рассчитывают общепринятым способом:

$$N_{\text{соли Мора}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{соли Мора}}} = \frac{0,1 \text{ н} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{соли Мора}}},$$

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{соли Мора}} \cdot V_{\text{соли Мора}}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{N_{\text{соли Мора}} \cdot V_{\text{соли Мора}}}{10 \text{ мл}}.$$

Процентное содержание углерода вычисляют по формуле

$$C \% = \frac{(a \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} - b \cdot N_{\text{соли Мора}}) \cdot 0,003 \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

где a – количество раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (мл), взятое для окисления органических веществ; b – количество соли Мора (мл), затраченное на титрование избытка хромовой кислоты; $m_{\text{н}}$ – навеска воздушно-сухой почвы (г); 0,003 – количество углерода (мг · экв).

Содержание органического углерода в почве обычно принято пересчитывать на содержание гумуса, то есть на общее содержание органических веществ в почве. Для этого процентное содержание углерода умножают на коэффициент, равный 1,724.

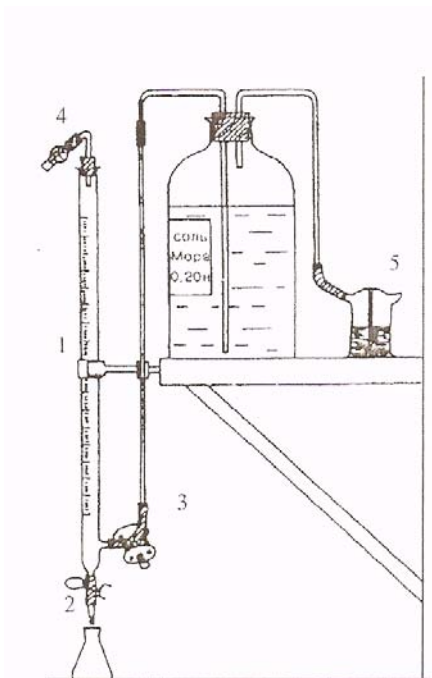


Рис. 8. Титровальная установка для соли Мора

1 - бюретка, 2 - зажим бюретки, 3 - винтовой зажим, 4 - трубка с кристаллами соли Мора, 5 - склянка Гищенко с раствором пирогаллола

Реактивы.

1. Хромовая смесь (0,4 н. $K_2Cr_2O_7$ или 0,4 М) в разбавленной 1:1 серной кислоте). Дихромат калия высокотоксичен, все работы с ним проводят в вытяжном шкафу. В 500 мл дистиллированной воды с подогреванием растворяют 40 г измельченного в фарфоровой ступке кристаллического $K_2Cr_2O_7$, фильтруют (если есть необходимость) в термостойкую колбу вместимостью 3-5 л, доливают дистиллированной водой до объема 1 л и перемешивают. К этому раствору (работают в защитных очках) приливают небольшими порциями 1 л концентрированной серной кислоты при осторожном и многократном перемешивании. Раствор охлаждают, переливают в бутылку с притертой пробкой, хранят в темном месте.

2. 0,2 н. раствор соли Мора (0,2 М раствор соли Мора). С точностью до 0,1 г отвешивают 79 г соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (используют только голубые кристаллы), помещают в колбу, заливают 500 мл 1 н. H_2SO_4 , взбалтывают до полного растворения соли. Фильтруют через складчатый фильтр и разбавляют дистиллированной водой до 1 л, перемешивают. Раствор хранят в темной бутылке, желательно изолированной от воздуха.

3. Раствор фенилантрапиновой кислоты $C_{13}H_{11}O_2N$. 0,2 г фенилантрапиновой кислоты растворяют в 100 мл 0,2 %-го раствора Na_2CO_3 . Раствор хранят в посуде из темного стекла.

4. 0,1 н. раствор $KMnO_4$ или 0,1М. Готовят сразу несколько литров раствора. Поскольку сухой реактив $KMnO_4$ всегда загрязнен примесью MnO_3 , количество его несколько увеличивают по сравнению с расчетным: на 1 л раствора отвешивают 3,20 г реактива, переносят в чистую бутылку темного цвета и приливают дистиллированную воду до заранее нанесенной черты, соответствующей нужному объему жидкости. Раствор должен занимать не более $2/3$ объема бутылки, чтобы при перемешивании он не соприкасался с

пробкой. Раствору дают отстояться в течение 10-14 дней, за это время выпадает осадок MnO_3 . Отфильтровывают раствор через стеклянную вату или осторожно сцезивают отстоявшуюся жидкость с помощью сифона с загнутым вверх концом трубки. Нормальность раствора устанавливают по щавелево-кислоте натрия $Na_2C_2O_4$ или щавелевой кислоте $H_2C_2O_4$.

Лучше готовить 0,1 н раствор $KMnO_4$ из фиксаля.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПОЧВАХ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА АН-7529

Высокая производительность методик определения содержания общего и неорганического углерода на базе автоматического анализатора АН-7529 в широком диапазоне концентраций (3-5 мин на один образец, 100 - 150 образцов в день), возможность получения хорошо воспроизводимых результатов с высокой точностью, делает эту методику очень привлекательной для внедрения в почвенно-агрохимическую практику.



Рис. 9. Общий вид анализатора АН-7529

Основное назначение экспресс - анализатора АН-7529 (завод-изготовитель ПО "Измеритель", г. Гомель) - определение массовой доли углерода в сталях и сплавах методом автоматического кулонометрического титрования.

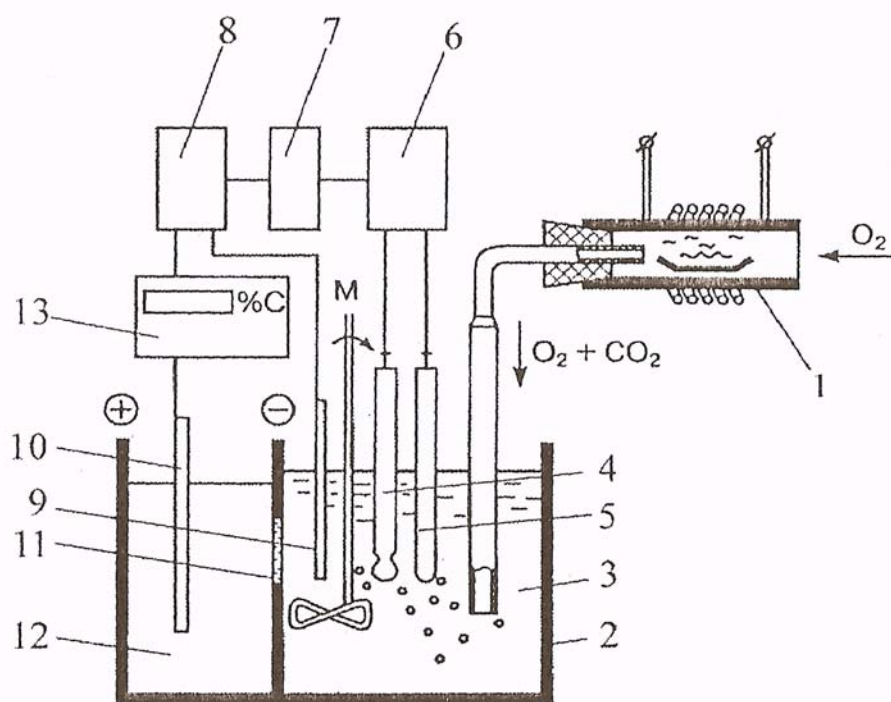


Рис. 10. Функциональная схема экспресс-анализатора АН-7529

1 - трубчатая печь, 2 - электролитическая ячейка, 3 - поглотительный раствор, 4 - измерительный электрод, 5 - вспомогательный электрод, 6 - высокоомный усилитель рН-метра, 7 - преобразователь, 8 - стабилизатор тока, 9 - катод, 10 - анод, 11 - проницаемая для тока перегородка, 12 - вспомогательный раствор, 13 - пересчетное и индикаторное устройство, М – мешалка.

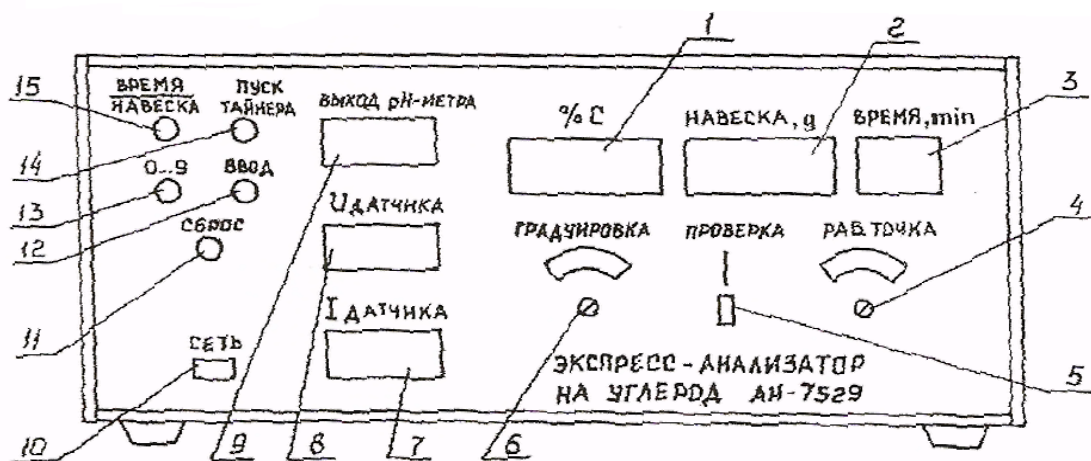


Рис. 11. Передняя панель измерительного блока анализатора АН-7529

1 – цифровой индикатор “% C”; 2- цифровой индикатор НАВЕСКА; 3 – цифровой индикатор ВРЕМЯ, мин; 4 – регулятор РАБ. ТОЧКА; 5 – кнопка ПРОВЕРКА; 6 – регулятор ГРАДУИРОВКА; 7 – индикатор I-ДАТЧИКА; 8 – индикатор U-ДАТЧИКА; 9 – индикатор ВЫХОД рН-МЕТРА; 10 – кнопка СЕТЬ; 11 – кнопка СБРОС; 12 – кнопка ввода информации; 13 – кнопка набора цифровых значений; 14 – кнопка ПУСКА ТАЙМЕРА; 15 – кнопка ВРЕМЯ/НАВЕСКА.

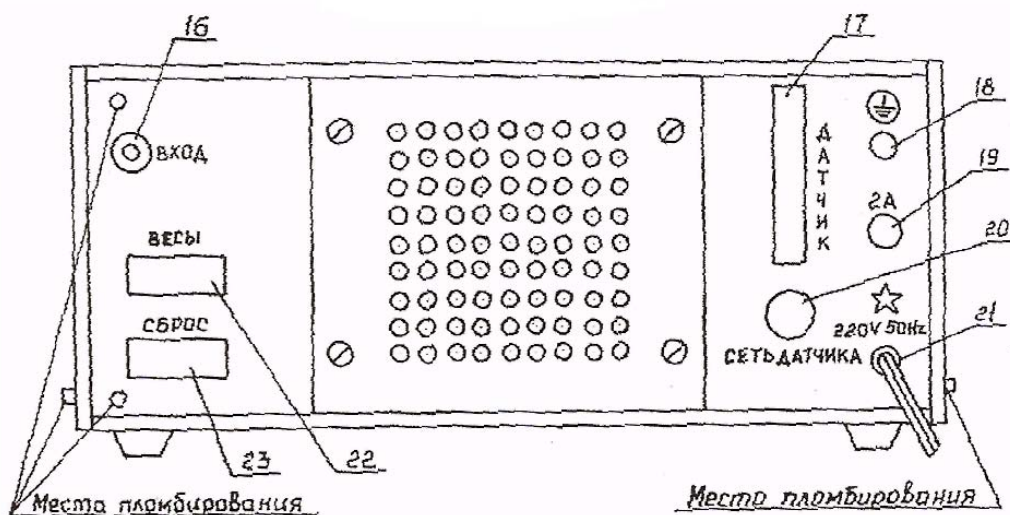


Рис. 12. Задняя панель измерительного блока анализатора АН-7529

16 – разъем для подключения электродной системы; 17 – разъем для подключения датчика; 18 – зажим заземления; 19 – сетевой предохранитель; 20 – разъем СЕТЬ ДАТЧИКА; 21 – выход сетевого шнура; 22 – разъем для

подключения корректора массы; 23 – разъем для подключения дистанционной кнопки СБРОС.

ХОД АНАЛИЗА

Пуск анализатора

После установки сосуда с растворами и электродной системы, выполнения всех соединений газового тракта и электрических соединений производят включение тумблеров ТОК и МЕШАЛКА на датчике, а затем осуществляют пуск анализатора. Включение измерительного блока и датчика осуществляют установкой вилки сетевого шнура измерительного блока и розетку сети и нажатием кнопки СЕТЬ.

Указатель индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА должен отклониться вправо, а также должны засветиться цифровые индикаторы "% С" и "ВРЕМЯ, min".

После включения измерительного блока устанавливают на индикаторе НАВЕСКА, g, какое-либо значение массы, например, 0,500. Для этого одновременно нажимают кнопку ВРЕМЯ/НАВЕСКА, при этом на индикаторах "% С" должна появиться надпись UES.

Эта надпись информирует оператора о том, что и данный момент будет производиться ввод данных о массе (в граммах) навески. При этом также должна замигать первая цифра индикатора НАВЕСКА, g, затем, нажимая несколько раз кнопку «0...9», набирают требуемую цифру (если нажать эту кнопку при мигающей «9» произойдет автоматический переход на «0»), После этого подтверждают эту цифру нажатием кнопки ВВОД, при этом начинает мигать, вторая цифра индикатора НАВЕСКА, g. Аналогично вводят оставшиеся цифры. После ввода последней цифры анализатор готов к работе. Правильность установки контролируют по цифровому индикатору НАВЕСКА, g. При необходимости установить в дальнейшем любое другое значение массы (до предельного значения 9,999 г) поступают согласно изложенной выше методике.

При необходимости остановки счета через определенное время записывают значение этого времени (в минутах) в память микроконтроллера и запускают таймер. Для этого нажимают кнопку ВРЕМЯ/НАВЕСКА и удерживают ее до появления на индикаторах «% С» надписи –UP–.

Эта надпись информирует оператора о том, что в данный момент будет производиться ввод данных о времени титрования (в минутах). При этом также должна замигать первая цифра верхнего индикатора ВРЕМЯ, min. Ввод данных о времени осуществляется аналогично вводу данных о массе навески, описанному выше. После ввода последней цифры нужно запустить таймер, нажав кнопку ПУСК ТАЙМЕРА. При этом на нижних индикаторах ВРЕМЯ, min отображается заданное время, а на двух верхних будет вестись отсчет заданного времени.

При нажатии кнопки СБРОС происходит установка нулей только на индикаторе “С %”, а на индикаторах НАВЕСКА, g. и ВРЕМЯ, min - не происходит. При подключении корректора массы во время нажатия кнопки СБРОС происходит автоматический ввод значения навески из памяти корректора массы.

Включением тумблера МЕШАЛКА на датчике приводят во вращение мешалку. После 30-ти минутного прогрева измерительного блока и непрерывной работы мешалки включают тумблер ТОК на датчике, при этом индикаторы U ДАТЧИКА и I ДАТЧИКА должны показывать наличие тока титрования и напряжения на генераторных электродах.

Указатели этих индикаторов должны отклониться: U ДАТЧИКА не менее чем на 1/2 шкалы ± 5 делений, а I ДАТЧИКА не менее чем на 3/4 шкалы ± 5 делений.

В течение нескольких минут происходит автоматическое приведение рН поглотительного раствора к номинальному значению, сопровождающееся изменением показаний на индикаторе "% С"

При значительном начальном отклонении рН раствора от номинального значения ток титрования счет на индикаторе "% С " сначала будет непрерыв-

ным, а затем импульсным. Длительность импульса тока (и количество дискретностей в пачках счета на индикаторе) должна постепенно уменьшаться, и через несколько минут указатели индикаторов ВЫХОД рН-МЕТРА, I ДАТЧИКА и U ДАТЧИКА должны устанавливаться на нули, а на индикаторе "% С" счет должен прекратиться и должно установиться неизменяющееся показание. Наблюдающиеся в дальнейшем кратковременные броски указателей стрелочных индикаторов и увеличение показаний индикатора "% С" на одну или несколько дискретностей в минуту определяются наличием "холостого счета".

При работе со свежезалитым поглотительным раствором в первые 15 минут работы может наблюдаться некоторое выщелачивание раствора (указатель индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА отклоняется влево). Для приведения рН поглотительного раствора к номинальному значению необходимо подкислить раствор, выдохнув в ячейку изо рта через резиновую трубку (предварительно сняв ее с капиллярного дросселя). Аналогично поступают и в дальнейшем при эксплуатации анализатора в случаях, когда стрелка индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА отклоняется влево.

Подготовку устройства сжигания к работе производят с помощью органов управления и контроля, находящихся на передней панели блока автоматики, и следующем порядке:

- а) подают воду в систему охлаждения;
- б) тумблер включения питания выключают;
- в) поворачивают ось потенциометра регулятора напряжения против часовой стрелки до упора;
- г) кабель питания устройства сжигания подключают к сети;
- д) включают тумблер питания, при этом должна загореться сигнальная лампочка;
- е) осью потенциометра регулятора напряжения устанавливают по вольтметру напряжение 50 В. Напряжение, при котором обеспечивается номинальная температура, зависит от сопротивления нагревателей, поэтому

дальнейший" подъем напряжения следует производить небольшими ступенями;

ж) постепенно увеличивают напряжение потенциометром до установления в печи номинальной температуры 1250-1300 °С (или до температуры, предусмотренной применяемой методикой анализа). Более подробные сведения по работе с устройством сжигания приведены в эксплуатационном документе к нему.

Настройка анализатора

Настройка анализаторов включает следующие операции, выполняемые последовательно:

- а) проверка и компенсация "холостого счета";
- б) проверка и регулировка рабочей точки;
- в) градуировка.

Проверка и компенсация "холостого счета".

Причиной самопроизвольного счета индикатора "% С" ("холостой счет") является, в основном, наличие примесей в техническом кислороде.

Проверку и компенсацию "холостого счета" производят перед проведением анализов, а также по мере необходимости, когда окажется, что на каком-либо этапе проведения анализов интенсивность "холостого счета" изменилась вследствие изменения качества кислорода, ухудшения поглощения и фильтрующих свойств узлов газового тракта.

"Холостой счет" за 1 минуту для АН-7529М не должен превышать 1 - 3 дискретности при следующих условиях:

- а) измерительный блок прогрет в течение 30 мин (не менее);
- б) температура в печи 1250-1300 °С;
- в) затвор печи закрыт; утечки в газовом тракте отсутствуют;
- г) расход кислорода 0.012 дм³/с (0.7 л/мин);
- д) лодочки в печи отсутствуют;
- е) тумблеры ТОК и МЕШАЛКА па датчике включены;

ж) на индикаторе НАВЕСКА, g, установлено значение 0,500.

При установке на индикаторе НАВЕСКА, g, значений 0,250 или 1,000 указанные нормы соответственно увеличиваются или уменьшаются в 2 раза.

Для уменьшения холостого счета в электрическую схему анализаторов введен компенсатор "холостого счета", а в базовом тракте анализатора АП-756ОМ. кроме того, предусмотрена трубка дожигания.

Проверку и компенсацию "холостого счета" производят при указанных выше условиях и следующем порядке:

а) устанавливают на индикаторе НАВЕСКА, g, значение 0,500;

б) устанавливают переключатель компенсатора "холостого счета" на нуль;

в) с помощью секундомера в течение 3-5 минут определяют по индикатору "% С" интенсивность "холостого счета" (количество дискретностей за одну минуту, и, если она превышает указанную выше норму, производят компенсацию "холостого счета" в соответствии с изложенным ниже перечислением;

г) устанавливают переключатель компенсатора на отметку шкалы, соответствующую значению величины "холостого счета", уменьшенной на одну-две единицы. Например, если "холостой счет" равен 7-8 дискретностям в минуту, то переключатель устанавливают на отметку "6". После компенсации "холостой счет" должен составлять одну-две дискретности в минуту, и в течение 10-15 минут интенсивность "холостого счета" не должна изменяться.

При компенсации "холостого счета" недопустима полная компенсация (до нулевого уровня) и тем более перекомпенсация "холостого счета", т.к. при этом может происходить некоторое занижение результатов анализа.

При работе анализаторов от кислородных баллонов компенсацию "холостого счета" производят каждый раз при установке нового баллона. При работе от кислородной сети необходимо в перерывах между анализами следить за величиной "холостого счета" и периодически осуществлять его компенсацию.

Причиной увеличения "холостого счета" может также быть снижение поглотительных свойств аскарита и гидроперита от длительной эксплуатации. В этом случае следует заменить, аскарит или гидроперит в поглотителях.

Проверка и установка рабочей точки.

При кулонометрическом титровании по величине рН удельный расход количества электричества определяется выбором рабочей точки. Поскольку характеристики титрования нелинейная, то каждому значению рН поглотительного раствора соответствует свое вполне определенное значение удельного расхода. В анализаторах рабочая точка выбирается из оптимальных условий, обеспечивающих достаточно малую продолжительность анализа и исключающих перетитрование.

Номинальные исходные значения рН поглотительных растворов для АН-7529М составляют 10,5 рН, которые обеспечиваются установкой соответствующей величины напряжения компенсации (регулировка РАБ.ТОЧКА) и последующей автоматической отработкой системы титрования. Этим значениям соответствуют значения напряжения конечной точки.

Проверку (при необходимости подстройку) рабочей точки анализаторов проводят периодически. Предварительно должно быть проведено определение и компенсация "холостого счеса".

Регулировку производят после 30-минутного прогрева анализатора и следующем порядке:

- а) проверяют отсутствие в печи лодочки и закрывают затвор печи;
- б) проверяют расход кислорода (0,7 л/мин) по ротаметру;
- в) устанавливают лимб потенциометра ГРАДУИРОВКА на 0, включают тумблеры ТОК и МЕШАЛКА на датчике, а также устанавливают лимб потенциометра РАБ.ТОЧКА примерно на деление "+10", при этом указатель индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА отклоняется вправо. После отработки системы автоматического титрования (указатель индикатора установится на нуль) производят сброс показаний индикатора "% С" нажатием кнопки СБРОС и устанавливают на индикаторе НАВЕСКА, g, значение 0,500;

г) нажимают (не отпуская) кнопку ПРОВЕРКА, при этом указатель индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА отклонится вправо от нулевого (среднего) положения и включится система автоматического кулонометрического титрования. Между генераторными электродами датчика начнет протекать ток.

Когда стрелка индикатора вернется в исходное (среднее) положение, отсчитывают показание индикатора "% С", которое при правильной регулировке чувствительности должно составлять 80-100 дискретностей (0,080-0,100 % С).

Если показания индикатора "% С" будут выше указанного, то отпускают кнопку ПРОВЕРКА, ось потенциометра РАБ.ТОЧКА поворачивают примерно на 5 делений лимба в сторону нуля (против часовой стрелки). При этом указатель индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА отклонится влево от исходного положения. Поддувают изо рта немного воздуха и поглотительный раствор с тем, чтобы указатель индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА перешел вправо от нуля. После отработки системы автоматического титрования он снова возвращается в исходное положение уже при новом значении рН поглотительного раствора. После этого проверку регулировки повторяют.

Еще несколько раз поворачивают ось потенциометра каждый раз на 5 делений в ту же сторону и аналогично повторяют проверку.

В случае, если показания индикатора "% С" окажутся ниже указанных ранее, ось потенциометра РАБ.ТОЧКА немного (на 1-3 деления лимба) поворачивают по часовой стрелке. При этом указатель индикатора ВЫХОД рН-МЕТРА отклонится вправо от исходного положения. После отработки системы автоматического титрования указатель индикатора установится в исходное положение, после чего производят проверку установки рабочей точки. Обычно трех-четырех операций, указанных выше, оказывается достаточно для установки необходимого значения рН поглотительного раствора. После окончания регулировки проверяют, не изменилась ли интенсивность "холостого счета".

Градуировка анализатора.

Градуировку анализаторов производят для того, чтобы показания индикатора "% C" соответствовали действительному процентному содержанию углерода в анализируемой пробе. Градуировку анализаторов осуществляют путем проведения нескольких анализов стандартного образца, как правило, близкого по химическому составу к тому, образцы которого предстоит анализировать. Анализы проводят по методике настоящего руководства.

Обычно градуировку производят один раз в день, а также перед проведением ответственных анализов. В правильно отградуированном приборе показания индикатора "% C" по окончании анализа должны соответствовать суммарному содержанию углерода в стандартном образце и в лодочке с плавленем ("холостой пробе"). Если такого соответствия нет, то производят корректировку градуировки анализатора с помощью переменного резистора ГРАДУИРОВКА.

Для увеличения показаний ось потенциометра ГРАДУИРОВКА поворачивают по часовой стрелке, а для уменьшения показаний - против часовой стрелки и затем повторяют анализ образца. Как правило, двух - трех анализов стандартного образца и подстроек оказывается достаточно для градуировки прибора.

Правильность проведения градуировки и стабильность результатов измерений проверяют тремя или более анализами с последующим определением сходимости показаний анализатора в соответствии с действующими методиками.

Использование анализатора

Общие указания

1. При отключении подачи кислорода обязательно открывайте затвор печи во избежание засасывания в газовый тракт поглотительного раствора из сосуда датчика.

2. Не производите на анализаторе анализов материалов, содержащих фтор и его соединения, которые, попадая в поглотительный раствор, могут вывести из строя стеклянную мембрану измерительного электрода.

3. Для получения возможно большей точности анализа следует руководствоваться следующим:

а) после заливки свежих растворов в ячейку датчика или установки новых фарфоровых труб в печи, а также после замены других элементов газового тракта для насыщения его углекислым газом и стабилизации свойств поглотительного раствора необходимо включить тумблеры МЕШАЛКА и ТОК на датчике и произвести сжигание нескольких проб;

б) при проведении анализов не допускается истощение рабочих растворов ячейки. Перед проведением анализов для определения сходимости показаний анализаторов рекомендуется в ячейку заливать свежие растворы;

в) при обращении с лодочками применять пинцет. Лодочки за несколько часов до проведения анализа прокалить в потоке кислорода при рабочей температуре. Прокаливание каждой лодочки производить до тех пор, пока счет на индикаторе "% С не снизится до уровня "холостого счета". Прокаленные лодочки хранить в эксикаторе;

г) массу навесок определять на аналитических весах с погрешностью взвешивания, не превышающей 0,2 мг, или использовать корректор массы (автоматические весы);

д) для определения "холостой пробы" навеска образца должна иметь тот же состав и примерно ту же массу, как и при последующих анализах проб, причем на индикаторе НАВЕСКА, g, следует установить не значение навески плавня, а среднее значение навески анализируемого впоследствии образца.

Результат анализа "холостой пробы" необходимо определять и записывать для нескольких моментов времени, т.е. через 1; 2; 3 мин после закрытия затвора и нажатия кнопки СБРОС с тем, чтобы в дальнейшем иметь возмож-

ность учитывать "холостую пробу" в зависимости от продолжительности анализа образца.

В связи с тем, что стандарт не нормирует содержание углерода в лодочках, до проведения анализов рекомендуется определить величину сходимости трех-пяти холостых проб (прокаленная по методике лодочка + навеска).

В расчет принять среднее значение холостой пробы, а величину сходимости холостой пробы оценить с точки зрения возможности использования данной партии лодочек и плавня для проведения анализов (в зависимости от содержания углерода в пробе и требуемой точности анализа);

е) введение лодочек в трубку печи и их извлечение производить крючком из толстой медной (не латунной) или малоуглеродистой стальной проволоки;

ж) анализы проводить после установления постоянной температуры растворов в ячейке. что обеспечиваемся включением мешалки и продувкой ячейки кислородом при включенном устройстве сжигания и течение 30 мин;

з) при проведении анализов следить по ротаметру за постоянством расхода кислорода;

и) в конце каждого анализа контролировать стабильность "холостого счета", при этом следует иметь в виду, что последний зависит от значения, установленного на индикаторе НАВЕСКА, g, а также от содержания углерода в анализируемых образцах и периодичности анализов. При нестабильности "холостого счета" принимать меры к его стабилизации;

к) при определении массовой доли углерода в образце из показаний индикатора "% C" необходимо вычитать значение "холостой пробы", измеренное за такое же время, как и продолжительность анализа;

л) анализы (в особенности серии одинаковых анализов) следует проводить при одних и тех же условиях, в том числе выдерживать равные промежутки времени между закрыванием затвора после извлечения лодочки и открыванием затвора для установки лодочки с очередной пробой, что обеспечи-

ваит постоянство продувки газового тракта кислородом. При проведении массовых однотипных анализов целесообразно включить таймер.

Проведение анализов

Определение содержания углерода проводится после полной подготовки анализатора к работе, в строгом соответствии с положениями, изложенными в инструкции. Градуировку анализатора осуществляют с помощью стандартных образцов почвенных масс, аттестованных на содержание общего углерода.

Подготовка образцов на анализ.

1. Навеску почвы весом около 5 г отделяют от корней и других растительных остатков, растирают в ступке и просеивают через сито 0,25 мм.
2. Берется навеска почвы весом 0,5 г. Образец взвешивается с точностью до 0,001 г.

Условия проведения анализа

1. Определение общего углерода в карбонатных почвах и органического углерода в некарбонатных почвах.

Анализы на общий углерод в карбонатных почвах и на органический (общий) углерод в некарбонатных почвах проводят при следующих условиях:

- температура 900-1000° С.
- время предварительного прогрева измерительного блока - не менее 30 мин.
- масса пробы 0,500 г. - расход кислорода 0,7 л/мин

Порядок сжигания навесок;

- открывают затвор трубки печи и вдвигают лодочку с навеской в трубку с помощью крючка. Лодочку вдвигают до тех пор, пока торец лодочки не станет ярко освещенным что свидетельствует о попадании лодочки в рабочую зону печи;

- закрывают затвор. нажимают кнопку "Сброс" на измерительном блоке;

- процесс горения навески сопровождается увеличением расхода кислорода и изменением показаний индикаторов "% С " и "Время, мин". Указатели стрелочных индикаторов "J-датчика" (тока) и "U-датчика" (напряжения) измерительного блока при этом отклоняются вправо не менее, чем на 2/3 шкалы. По мере выгорания углерода интенсивность измерения показаний индикатора "% С " уменьшается, а затем приобретает характер затухающих импульсов. Импульсный характер приобретают и показания стрелочных индикаторов.

- отсчет показаний по индикатору "% С" производят после окончания горения навески образца. Окончание горения навески определяется моментом, когда скорость изменения показания индикатора "% С " снизится до уровня "холостого счета", а указатели стрелочных индикаторов займут нулевое положение.

- открывают затвор трубки и извлекают лодочку. Закрывают затвор трубки.

- через определенный промежуток времени, обеспечивающий необходимую продувку газового тракта кислородом, открывают затвор для установки лодочки с очередной навеской.

Все промежутки времени должны быть равными при сжигании нескольких навесок одного и того же анализируемого образца.

Расчеты:

Таблица для сдачи расчетов:

Дата	Почва (горизонт, глубина)	Навеска	Показания индикатора "% С "	% С

2. Определение содержания неорганического углерода в карбонатных почвах.

Для градуировки анализатора на содержание неорганического углерода используют комплект стандартных образцов почвенных масс.

Анализ карбонатных почв проводят при следующих условиях:

1. Время прогрева измерительного блока – не менее 30 минут.
 - масса пробы – 0,5 – 2 г;
 - расход кислорода – $0,7 \pm 0,1$ л/мин;
 - расход 20 % раствора HClO_4 – 3-5 мл на один анализ.

Порядок химического разложения образцов карбонатных почв заключается в следующем:

1. Включают таймер и устанавливают на нем значение 9,9 мин.
2. Открывают дозатор и приливают к навеске почвенного образца хлорную кислоту.

3. Закрывают дозатор, нажимают кнопку “Сброс” на измерительном блоке. Процесс разложения карбонатов сопровождается изменением показаний индикаторов “% C” и “Время, мин.”. Указатели стрелочных индикаторов измерительного блока при этом отклоняются вправо не менее, чем на 2/3 шкалы. По мере разложения карбонатов интенсивность изменения показателя индикатора “% C” уменьшается, а затем приобретает характер импульсов уменьшающейся длительности. Такой же импульсивный характер приобретают показания стрелочных индикаторов.

4. Отсчет показаний по индикатору “% C” производят после разложения карбонатов в навеске образца. Окончательное разложение карбонатов определяют тем моментом, когда скорость изменения показаний индикатора “% C” снижается до уровня “холостого счета” а указатели стрелочных индикаторов займут нулевое положение. Определение этого момента и установка времени проводится так же, как и в случае сжигания навесок.

5. Снимают пробирку с навеской и устанавливают другую пробирку с новой навеской.

Через определенный промежуток времени, обеспечивающий необходимую продувку газового тракта кислородом, открывают дозатор. Все промежутки времени должны быть равными при разложении нескольких навесок одного и того

Работа № 7. Определение азота методом Несслера

Цель работы: определить содержание в почве общего азота, важнейшего элемента питания для всех растений.

Азот входит в состав органических веществ почвы. Накопление его, также как и накопление углерода, характеризует почвообразовательный процесс, обусловленный биологическим круговоротом веществ.

Поскольку содержание в почве минерального азота незначительно, количество азота органических веществ почвы принимается за общее его содержание.

Методы работы. Определение общего азота проводится по методу Несслера и состоит из двух частей. В первой сжигаются в концентрированной серной кислоте гумусовые вещества почвы, с которыми связан азот. Освободившийся азот в форме $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ используется для определения азота во второй части работы. Суть метода – с помощью реактива Несслера получить окрашенный раствор (желтого цвета), интенсивность окраски которого зависит от концентрации азота.



Для колориметрического (спектрофотометрического) определения необходимо изготовить шкалу образцовых растворов с известным содержанием

азота. По калибровочному графику вычисляется содержание азота в исследуемом образце почвы.

Ход работы

На аналитических весах в двух повторностях взять навески почвы 0,2-0,5 г с диаметром частиц меньше 0,25 мм в конические колбы объемом 100 мл. Для большей точности их следует брать с помощью маленькой пробирки, которая взвешивается сначала с небольшим количеством почвы (буквально на кончике ножа в случае ее темной окраски), а затем после высыпания навески непосредственно на дно колбы (во избежание попадания почвенных частиц на стенки колбы). По разности двух полученных масс и устанавливается масса почвенной навески.

Затем мерным цилиндром приливают 10 мл концентрированной H_2SO_4 . Содержимое колбы перемешивают круговым движением, стараясь смочить всю почву, поскольку в противном случае сухая почва при нагревании может пригореть, при этом произойдет частичная потеря азота или локальный перегрев колбы.

Колбы устанавливают на плитку, закрывают холодильниками, заполненными водой, и проводят сжигание органических веществ. Кипение серной кислоты все время должно быть слабым! Сильное кипение ведет к потере азота вследствие разложения сульфата аммония. Сжигание считается законченным, когда минеральный остаток на дне колбы станет белым, а раствор над ним обесцветится. Продолжительность сжигания зависит от состава органических веществ. При длительном сжигании в кипящую смесь в качестве катализатора добавляется несколько капель $HClO_4$.

По окончании сжигания колбу снимают с огня и оставляют стоять для охлаждения до комнатной температуры, затем содержимое колбы осторожно разбавляют водой, приливая ее по стенке колбы и обмыв водой холодильник.

Содержимое колбы вместе с минеральным остатком переносят переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. При этом исходную колбу многократ-

но промывают водой, присоединяя промывные воды к раствору в мерной колбе. Раствор в мерной колбе доводят до метки, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют стоять на ночь до полного просветления.

Ввиду того, что при разбавлении кислоты водой происходит ее нагревание и увеличение в объеме, необходимо еще раз довести объем раствора до метки после полного охлаждения колбы и дать осадку полностью осесть.

Последующая операция – взятие аликвотной части отстоявшегося над осадком раствора для колориметрического определения аммонийного азота по Несслеру. Не взмучивая осадка, берут пипеткой 2 мл прозрачного раствора в мерную колбочку емкостью 50 мл.

Прибавляют 2 мл 50% раствора сегнетовой соли для связывания мешающих ионов, главным образом Са и Mg, добавляют воду примерно до половины колбы и тщательно перемешивают.

Нейтрализуют кислый раствор 10%-ным раствором NaOH. Это очень важная операция, поскольку реактив Несслера устойчив только в щелочных или нейтральных растворах! Ввиду того, что раствор обладает свойством буферности, значение рН, равное 7-8, подводится путем последовательного прибавления щелочи по 1 мл, тщательного перемешивания и проверки рН универсальной лакмусовой бумажкой. Эта процедура может занять много времени, но добросовестность ее проведения отражается на результатах определения.

Затем прибавляют 2 мл реактива Несслера, доводят водой объем раствора до метки, хорошо перемешивают и через 10-15 минут колориметрируют с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 400-425 нм. Окончание работы можно провести на спектрофотометре. Проводят сравнение оптической плотности исследуемого раствора с оптическими плотностями эталонных растворов, содержащих известные концентрации определяемого вещества. Образование в растворе мути или его окрашивание в бурый цвет свидетельствуют о повышенном содержании в нем азота и необходимости его дополнительного разбавления.

Расчеты

Навеска почвы пересчитывается на абсолютно сухую почву, для этого ее массу умножают на коэффициент $100 - \% \text{ гигровлаги} / 100$. Далее определяется количество почвы соответствующее аликвоте. В нашем случае оно будет в 125 раз меньше абсолютно сухой навески (в общем виде обозначим ее X). Если концентрацию азота в исследуемом растворе по калибровочному графику обозначить через K, то формула для расчета будет следующая:

$$N (\%) = K \times 100 / X \times 1000 = K / X \times 10$$

Поскольку определение азота проводится в двух повторностях, окончательный результат будет соответствовать их среднеарифметическому значению.

Реактивы. 1. 50%-ный раствор сегнетовой соли. 50 г виннокислого калия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Для связывания следов аммиака рекомендуют прилить в раствор 5 мл реактива Несслера.

2. Реактив Несслера (имеется в готовом виде).

3. Эталонный раствор на азот. 0,3820 г NH_4Cl или 0,4720 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ помещают в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки, тщательно перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг N в 1 мл. Рабочий эталонный раствор с содержанием 0,01 мг N в 1 мл получают разбавлением запасного раствора в 10 раз.

4. Серия эталонных растворов. Берут 10 мерных колбочек емкостью 50 мл и в каждую отмеряют бюреткой рабочий эталонный раствор в количествах 1, 2, 3, ... 10 мл для получения растворов с содержанием азота 0,01; 0,02; 0,03; ... 0,1 мг/50мл. Дальнейшая их подготовка совпадает с подготовкой аликвоты исследуемого раствора.

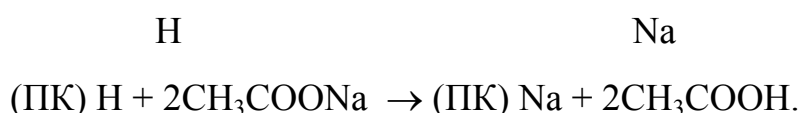
Работа № 8. Определение гидролитической кислотности

Цель работы: установить величину гидролитической кислотности, которая дает представление об общем содержании в почве поглощенных ионов водорода.

Эта величина служит показателем ненасыщенности почв основаниями. Ионы H^+ гидролитической кислотности отличаются малой подвижностью и поэтому не вызывают сильного подкисления почвенного раствора. На осно-

вании величины гидролитической кислотности рассчитывается доза извести для известкования кислых почв, широко распространенных в таежно-лесной зоне России.

Методы работы. Определение проводится по методу Каппена, суть которого заключается в полном вытеснении ионов водорода уксуснокислым натрием из почвы в раствор по уравнению:



Затем образовавшуюся уксусную кислоту титруют щелочью и определяют гидролитическую кислотность, то есть потенциальную кислотность почвы.

Ход работы

На технических весах отвешивают 40 г почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм. Навеску почвы помещают в колбу на 250 мл, приливают мерной колбой 100 мл 1 н раствора уксуснокислого натрия, закрывают пробкой и взбалтывают 1 час.

Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр белая лента, предварительно взболтав содержимое. Первые 10-20 мл фильтрата отбрасывают для удаления перешедших из раствора примесей. В дальнейшем, если фильтрат мутный, его перефильтровывают через тот же фильтр.

Берут пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата в коническую колбочку на 250 мл, прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты.

Расчеты

Вычисляют величину гидролитической кислотности в мг-экв H^+ на 100 г воздушно-сухой почвы по формуле:

$$N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 5 \cdot 1,75,$$

где N_{NaOH} – нормальность гидроксида натрия;

V_{NaOH} – объем в мл NaOH, пошедший на титрование;

5 – коэффициент пересчета навески на 100 г почвы;

1,75 – условный коэффициент, вводимый для учета H^+ , не перешедших в раствор при однократной обработке почвы раствором CH_3COONa .

Реактивы. 1. 1,0 н раствор $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Раствор сохраняется плохо, поэтому его готовят непосредственно перед употреблением! Отвешивают на технических весах 136 г трехводного уксуснокислого натрия, растворяют примерно в 500 мл дистиллированной воды, фильтруют если нужно и доводят раствор до 1 л, перемешивают и проверяют pH.

Для этого берут пипеткой 20 (25) мл раствора в фарфоровую чашку и прибавляют каплю фенолфталеина. Пригодность раствора определяют по его окрашиванию в слабо-розовый цвет, что соответствует pH 8,2. При интенсивно красной окраске титруют 0,1 н раствором HCl до слабо-розовой окраски и добавляют в раствор необходимое количество кислоты, чтобы довести pH до 8,2.

2. 0,1 н раствор NaOH. Титр NaOH определяют по 0,1 н H_2SO_4 , приготовленному из фиксанала, по фенолфталеину.

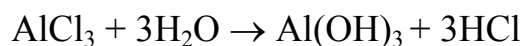
3. Раствор фенолфталеина.

Работа № 9. Определение подвижного алюминия

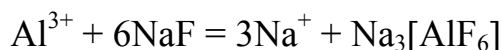
Цель работы: определить содержание в почве подвижного алюминия, который может дополнительно подкислять почвенный раствор.

Алюминий – важнейший элемент, определяющий особенности направления подзолообразовательного процесса в южно-таежной и лесостепной зонах. Избыточное количество ионов Al в почвенном растворе токсически действует на многие растения и микроорганизмы, поэтому необходим количественный учет подвижного Al^{3+} в кислых почвах для выявления его участия в обменной кислотности и принятия мер к его обезвреживанию.

Методы работы. Определение проводится по методу Соколова. Сначала алюминий вытесняется в раствор с помощью раствора KCl. Образовавшийся хлорид алюминия гидролизует, дополнительно подкисляя раствор:



Содержание подвижного алюминия устанавливают титриметрическим способом. Одна проба титруется щелочью по фенолфталеину для определения общей обменной кислотности, другая – после связывания алюминия фторидом натрия в комплексный ион по уравнению:



По разности пошедших на титрование объемов щелочи устанавливается содержание подвижного алюминия.

Ход работы

На технических весах отвешивают 20 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, и помещают в колбу на 250 мл. Приливают мерной колбочкой 100 мл 1 н раствора KCl, взбалтывают 1 час и фильтруют.

Берут пипеткой две пробы прозрачного фильтрата по 20 мл каждая, помещают их в колбочки по 250 мл и нагревают растворы до кипения для удаления CO₂.

В одну колбочку прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и оттитровывают горячий раствор 0,02 н раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Пошедшее на титрование этой пробы количество щелочи соответствует суммарному содержанию H⁺ и Al³⁺.

В другую колбочку прибавляют 3 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия для связывания алюминия. Содержимое колбочки хорошо перемешивают, дают осадку отстояться примерно 5 минут и титруют раствор той же щелочью, как и в первый раз. Этим титрованием узнают количество H-иона, непосредственно перешедшего в раствор.

По разности миллилитров титрованного раствора NaOH, затраченных на первое и второе титрования, находят содержание водородных ионов эквивалентных подвижному алюминию. Когда подвижного алюминия в почве нет, на первое и второе титрования расходуется одинаковое количество щелочи.

Расчеты

Содержание подвижного алюминия вычисляют в мг·экв на 100 г почвы по формуле:

$$N_{\text{NaOH}} \cdot \Delta V \cdot 25 \cdot 9,$$

где N_{NaOH} – нормальность гидроксида натрия;

ΔV – разность в мл NaOH, пошедших на первое и второе титрования;

25 – коэффициент пересчета навески на 100 г почвы;

9 – величина мг·экв Al^{3+} .

Реактивы. 1. 1,0 н раствор KCl.

2. 0,02 н раствор NaOH. Титр NaOH определяют по 0,1 н H_2SO_4 , приготовленному из фиксанала, по фенолфталеину.

3. Раствор фенолфталеина.

4. 3,5%-ный раствор NaF. 3,5 г х. ч. фторида натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор должен давать с фенолфталеином слабо-розовую окраску. При отсутствии таковой раствор подщелачивают. Если окраска явно розовая, избыток щелочи нейтрализуют раствором HCl.

Работа № 10. Определение емкости поглощения почв

Цель работы: установить поглотительную способность почв.

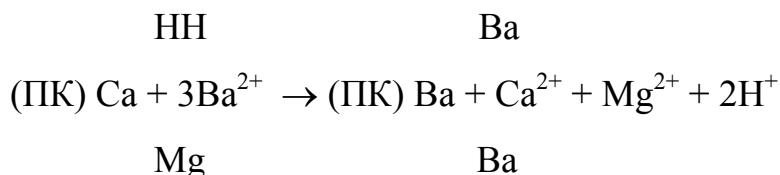
Почвенные коллоидные частицы минерального и органического происхождения обладают способностью поглощать ионы из почвенного раствора и представляют собой почвенный поглощающий комплекс (ППК). Эти ионы не выщелачиваются из почвы водой, являясь резервом для растений. В то же время поглощенные ионы являются обменными, поскольку присутствие в почве электролитов (в частности, растворимых солей) способствует их переходу из твердой фазы в раствор.

Среди обменно-поглощенных почвой катионов обычно преобладает кальций, на втором месте стоит магний, в незначительных количествах имеются калий и аммоний. В кислых почвах в обменной форме присутствуют ионы водорода, а в засоленных – ионы натрия.

Высокие значения поглотительной способности почв свидетельствуют

о благоприятных условиях для растущих на ней растений, особенно в случае преобладания кальция среди поглощенных ионов.

Методы работы. Определение проводится методом Бобко-Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой. Метод основан на вытеснении обменных катионов раствором хлорида бария по схеме:



Затем поглощенный барий вытесняется раствором соляной кислоты и осаждается серной кислотой. По полученному осадку после его прокаливания рассчитывают емкость поглощения исследуемой почвы.

Ход работы

На технических весах отвешивают 5г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1мм, и помещают в фарфоровую чашку. Если изучаемая почва имеет щелочную реакцию среды, ее необходимо проверить на наличие карбонатов. Их присутствие определяется по характерному «вскипанию» при нанесении на почвенную навеску нескольких капель 10%-ного раствора HCl.

Если почва не содержит карбонатов, ее обрабатывают в чашке забуференным раствором BaCl₂ с pH 6,5, постепенно перенося ее на плотный беззольный фильтр и продолжая насыщение ее барием на воронке.

Если почва карбонатная, ее обрабатывают 1%-ным раствором HCl до их полного разрушения. Затем раствор декантируют (сливают без почвы) через плотный беззольный фильтр, затрачивая на разрушение карбонатов около 150-200 мл этой кислоты. Полное разрушение карбонатов устанавливают пробой на Ca²⁺ фильтрата, стекающего с воронки. Для этого к нескольким каплям фильтрующейся жидкости, собранным в стаканчик, добавляют 10%-ный раствор H₂SO₄. Помутнение раствора свидетельствует о наличии в фильтрате ионов Ca. После полного разрушения карбонатов почву обрабатывают так, как это описано для бескарбонатной почвы.

Насыщение хлоридом бария ведут до тех пор, пока окраска пробы фильтрата от индикатора бромтимолового синего не перестанет заметно отличаться от окраски того же индикатора в пробе исходного раствора $BaCl_2$. Обычно для полного насыщения барием 5г почвы требуется пропустить через нее 300-400 мл раствора $BaCl_2$.

После насыщения отмывают дистиллированной водой избыток $BaCl_2$, механически задержанный почвой. (Если при этом фильтрат окажется мутным, прекратите отмывку и обратитесь к преподавателю.) Отмывание ведут до потери реакции на Cl^- , тщательно промывая водой стенки воронки. Для проверки наличия ионов Cl^- к капле фильтрата добавляется капля $AgNO_3$, помутнение раствора будет свидетельствовать об их присутствии.

Все промывные воды сливают, а поглощенный барий вытесняют подогретым до 40° 1N раствором HCl до потери реакции на Ba^{2+} (проба 10%-ным раствором H_2SO_4).

Фильтрат собирают в колбу емкостью 400-500 мл. Если его количество превышает 250 мл, его упаривают до указанного объема.

Избыток HCl нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до слабощелочной реакции (проверяют по универсальной индикаторной бумаге). Если выпадают полуторные окислы, их отфильтровывают и подкисляют раствор (до pH 6).

Затем проводят осаждение бария. Для этого раствор доводят до кипения и приливают при помешивании 10 мл 10%-ной H_2SO_4 , кипящей в стаканчике. Кипятят раствор 1-2 минуты и дают осадку $BaSO_4$ отстояться ночь на водяной бане. Далее осадок отфильтровывают через плотный небольшой беззольный фильтр, отмывают от избытка H_2SO_4 горячей водой, подкисленной 10%-ным раствором HCl . Осадок высушивают, помещают вместе с фильтром в тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 750° . Масса прокаленного осадка определяется по разности между массой тигля с осадком и массой пустого (предварительно взвешенного) тигля.

Расчеты

Емкость поглощения почвы в мг·экв. на 100г сухой почвы рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{m_{\text{ос.}} \cdot 0,588 \cdot 100 \cdot k \cdot 14,56,}{m_{\text{н.}}}$$

где $m_{\text{ос.}}$ – масса прокаленного осадка;

$m_{\text{н.}}$ – масса навески;

0,588 – коэффициент пересчета на Ba^{2+} из BaSO_4 ;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

k – коэффициент пересчета на сухую навеску, равный $100 + \% \text{гигровлаги} / 100$;

14,56 – коэффициент пересчета для выражения в мг·экв. (1000 / экв. в. бария).

Реактивы. 1. Раствор BaCl_2 с pH 6,5. На технических весах отвешивают 78,37 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, помещают навеску в фарфоровую чашку и нейтрализуют 70 мл 55%-ного раствора уксусной кислоты.

Полученный раствор уксуснокислого бария приливают к 10 л раствора, содержащего 61,1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перемешивают и контролируют pH полученного раствора по универсальной индикаторной бумажке.

2. 1%-ный раствор HCl .

3. 10%-ный раствор HCl .

4. 10%-ный раствор H_2SO_4 .

5. 10%-ный раствор NH_4OH .

Работа № 11. Определение подвижных форм железа

Цель работы: определить содержание подвижных форм оксида железа в почве. Железо наряду с алюминием - важнейший элемент, определяющий особенности направления почвообразования в некоторых зонах умеренного пояса.

Методы работы. Определение подвижных форм оксида железа проводится по методу Тамма. Суть метода заключается в переводе оксидов железа из почвы в раствор с помощью щавелевокислого аммония при pH 3,2. В

дальнейшем после разрушения щавелевой кислоты железо определяется колориметрическим (спектрофотометрическим) методом с использованием сульфосалициловой кислоты, дающей с железом малиновую окраску. Приготовив шкалу эталонных растворов и построив график, определяют содержание железа в почве.

Ход работы

Описанная методика применяется для бескарбонатных почв. В случае карбонатных почв их предварительно обрабатывают 2%-ным раствором уксусной кислоты.

На аналитических весах отвешивают 2г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1мм, и помещают в коническую колбу на 250-300 мл. Мерной колбочкой приливают 100 мл реактива Тамма и содержимое склянки взбалтывают на ротаторе 1 час.

Суспензию фильтруют через сухой плотный фильтр, причем приходится перефильтровывать фильтрат до прозрачного состояния, поскольку сначала он идет мутный. Фильтрат сохраняют!

Фильтр вместе с почвой (во избежание потери навески) переносят в ту же колбу, в которой проводилась первая экстракция, заливают новой порцией реактива Тамма в том же количестве и снова взбалтывают 1 час.

Вторую вытяжку фильтруют через плотный фильтр и промывают почву на фильтре водой, подкисленной щавелевой кислотой, затем соединяют фильтраты от двух экстракций в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят водой объем до метки и тщательно перемешивают.

Пипеткой переносят 20 мл полученного раствора в стаканчик на 100 мл, приливают 10 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 и нагревают до 80° .

Снимают стаканчик с плитки, и в горячий раствор добавляют 1 н раствор $KMnO_4$ до появления бурых хлопьев $MnO(OH)_2$, а затем в этот же раствор прибавляют 0,05 н раствор $H_2C_2O_4$ до полного растворения хлопьев осадка марганца. Снова нагревают раствор до 80° и прибавляют 0,05 н раствор $KMnO_4$ до появления слабо-розовой окраски, исчезающей через 30-60

секунд.

После разрушения избытка щавелевой кислоты перманганатом содержимое стаканчика переносят в мерную колбу на 100 мл. Прибавляют 10 мл 1 н раствора NH_4Cl и 1-2 мл α -динитрофенола. Если появится желтая окраска, ее уничтожают несколькими каплями 10%-ного раствора H_2SO_4 , а затем прибавляют 2,5%-ный аммиак до слабожелтой окраски, что соответствует рН 2.

В колбочку приливают 5 мл сульфосалициловой кислоты (рН 2), раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют стоять 20 минут. Полученную малиново-розовую окраску раствора сравнивают с окраской эталонных растворов на фотоколориметре со светофильтром 590 или на спектрофотометре UV-1650.

Расчеты

Навеска почвы пересчитывается на абсолютно сухую почву, для этого ее массу умножают на коэффициент $100 - \% \text{ гигровлаги} / 100$. Далее определяется количество почвы соответствующее аликвоте. В нашем случае оно будет в 10 раз меньше абсолютно сухой навески (в общем виде обозначим ее X). Если концентрацию Fe_2O_3 в исследуемом растворе по калибровочному графику обозначить через K, то формула для расчета будет следующая:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) = K \times 100 / X \times 1000 = K / X \times 10$$

Реактивы. 1. Раствор Тамма. 31,5 г щавелевой кислоты и 62,1 г щавелевокислого аммония растворяют в 2,5 л воды.

2. 10%-ного раствора H_2SO_4 .

3. 1 н раствор KMnO_4 .

4. 0,05 н раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

5. 1 н раствор NH_4Cl . Растворяют 54 г хлорида аммония в 1 л воды.

6. 2,5%-ный NH_4OH .

6. α -динитрофенол.

7. 25%-ный раствор сульфосалициловой кислоты. Готовят 100 мл водного 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, к которому приливают

2,5%-ный раствор аммиака и с помощью индикаторной бумаги доводят значение рН до 2.

8. Исходный эталонный раствор на Fe_2O_3 (0,1 мг вещества в 1 мл раствора). 0,6039 г железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды. Для приготовления серии эталонных растворов используют мерные колбочки объемом 100 мл, разбавления исходного раствора не требуется.

Раздел II. Физические свойства почв

Работа № 12. Определение плотности твердой фазы почвы (удельного веса)

Цель работы: определить плотность твердой фазы почвы как физического тела.

Под плотностью твердой фазы почвы понимают отношение массы твердой части почвы (почвы без скважин) к единице объема. Она зависит от химического, минералогического состава и определяется средней плотностью веществ, составляющих данную почву и их относительным содержанием. Чем богаче гумусом почва, тем меньше плотность твердой фазы. Знание плотности почвы необходимо для проведения гранулометрического анализа.

Методы работы. Плотность твердой фазы почвы определяют с помощью пикнометра - мерного сосуда, позволяющего учитывать объем жидкости с большой точностью. Он очень хрупкий, неустойчивый, будьте внимательны и аккуратны при работе с ним! Принцип пикнометрического метода заключается в определении объема воды, соответствующего объему почвы, взятой для анализа.

Ход работы

На аналитических весах взвешивают сухой пикнометр вместе с пробкой, подписывают шлифы у него и у пробки. Наполняют пикнометр дистиллированной водой так, чтобы поверхность воды над горлышком была выпук-

лая, закрывают пробкой (без пузыря воздуха), обтирают насухо и взвешивают на аналитических весах. Обязательно записывают температуру воздуха, соответствующую температуре воды.

Отвешивают на кальке почву с диаметром частиц меньше 1 мм, чтобы впоследствии в пикнометре она заняла примерно четверть его объема. Аккуратно пересыпают почву в пикнометр, сделав из кальки узкую трубочку. Записывают массу кальки после высыпания почвы и считают точную навеску почвы.

Обмывая горлышко с оставшимися в нем частицами почвы, заливают пикнометр водой до половины его объема, осторожно перемешивают почву с водой, не размазывая по стенкам пикнометра.

Пикнометр кипятят в течение 1 часа для удаления воздуха. Он очень неустойчив! Кипение не должно быть бурным!

Затем пикнометр охлаждают, доливают до верха водой, закрывают пробкой, обтирают снаружи и взвешивают.

Расчеты

Сначала рассчитывают объем почвы по формуле:

$$(m_b - (m_{b+п} - m_n)) / \rho_b,$$

где m_b – масса воды, помещающейся в пикнометре;

$m_{b+п}$ – масса содержимого пикнометра, заполненного водой с почвой;

m_n – масса воздушно-сухой навески почвы;

ρ_b – плотность воды, соответствующая определенной температуре (смотри таблицу на стр. 38 в книге Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. - М., 1986).

Затем найденное значение объема почвы подставляется в формулу

$$\rho = m / v,$$

где ρ - плотность твердой фазы почвы;

m – масса абсолютно сухой навески почвы, равна $m_n \cdot 100 / (100 - \% \text{ гигровлаги})$;

v – объем почвы.

Работа № 13. Определение гранулометрического состава почв

Цель работы: определить гранулометрический состав почвы как важного показателя плодородия и генезиса почв.

Методы работы. Определение проводится методом Н.А. Качинского, который включает в себя предварительную подготовку образца к анализу (декальцирование и растворение гумусовых веществ) и последующее определение гранулометрического состава по средней пробе в стоячей воде методом пипетки.

Отдельные фракции мелкозема определяются по скорости падения частиц в стоячей воде, зависящей от плотности твердой фазы почв, размеров частиц, температуры раствора и плотности воды. Скорость падения частиц описывается законом Стокса.

Ход работы

Предварительно взвесить на аналитических весах стеклянный стаканчик и бумажный фильтр, помещенный в него.

На аналитических весах отвесить в двух повторностях 10 (для суглинистой), 15 или 20г (для супесчаной) почвы, растертой для анализа пестиком с резиновым наконечником и пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм. Навески поместить в подписанные фарфоровые чашки.

Если почва некарбонатная, ее готовят к анализу описанным ниже способом.

Смачивают почву в чашке 0,05М раствором HCl, постепенно перенося ее на фильтры (один из них предварительно взвешен) и промывая соляной кислотой до исчезновения реакции на ион Ca^{2+} .

Проверка на Ca^{2+} . В небольшую порцию фильтрата по каплям добавляют 10%-ный раствор NH_4OH до появления запаха аммиака для его нейтрализации, затем подкисляют раствор несколькими каплями CH_3COOH , добавляют щавелевокислый аммоний и нагревают жидкость до кипения. На присутствие ионов Ca в фильтрате укажет выпавший осадок CaC_2O_4 .

Далее почву отмывают от ионов Cl^- дистиллированной водой, проверяют полноту отмывки 5%-ным раствором AgNO_3 . В случае прохождения коллоидов через фильтр (появление мути в фильтрате) промывание прекращается даже при наличии реакции на Cl^- !

В почве на воронке с заранее взвешенным фильтром определяют потерю от обработки HCl . Для этого ее переносят вместе с фильтром в заранее взвешенный стаканчик, высушивают при 105°C и взвешивают.

Проба с невзвешенного фильтра поступает в анализ для определения гранулометрического состава. Ее смывают слабой струей дистиллированной H_2O из промывалки в фарфоровую чашку, сам фильтр очищают от приставших частиц стеклянной палочкой и отжимают до тех пор, пока из него не пойдет прозрачная вода, т. е. не будет иловатых частиц.

Суспензию из фарфоровой чашки переносят в коническую колбу емкостью не меньше 300 мл, при необходимости в нее доливают дистиллированную H_2O до объема 200 мл. Прибавляют 1N раствор NaOH исходя из емкости поглощения почвы (1мл на 10мг/экв.). Колбы оставляют стоять на 2 часа, при этом через каждые 15 минут необходимо их встряхивать вручную.

Затем дисперсию кипятят, закрыв холодильничком для расклеивания илистых частиц в течение 1 часа. Кипение не должно быть бурным (вспенивание не должно задевать холодильник).

После охлаждения до комнатной температуры прокипяченная навеска почвы пропускается через металлическое сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Сито устанавливают на воронку, а ее на цилиндр диаметром 6-8 см и высотой не менее 25 см. Переносить почву необходимо аккуратно, без разбрызгивания, оставшуюся на сите почву промывают из промывалки и протирают пальцем через сито.

Оставшиеся на сите частицы почвы размером от 0,25 до 1 мм при помощи промывалки переносят в чашку, а затем в предварительно взвешенный алюминиевый бюкс, из которого затем выпаривается вода, а оставшаяся фракция взвешивается.

Дисперсия в цилиндре доливаётся дистиллированной водой до 1 л, при этом высота столба жидкости должна превышать 25 см. Анализ проводится пипет-методом с учетом скоростей падения частиц в воде по формуле Стокса:

$$v = 2/9 \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho) / \eta,$$

где g – ускорение свободного падения;

r – радиус падающей частицы;

ρ_1 – плотность частицы;

ρ – плотность воды;

η – вязкость воды.

Приняты следующие глубины погружения пипетки для выделения фракций различной крупности:

< 0,050 мм – 25 см;

< 0,010 мм – 10 см;

< 0,005 мм – 10 см;

< 0,001 мм – 7 см.

Сроки взятия проб варьируют в зависимости от температуры дисперсии и плотности твердой фазы почвы. Цилиндры защищают от света, пыли, перепадов температуры.

В отдельный цилиндр с водой помещают термометр и фиксируют температуру трижды: после взбалтывания дисперсии, в середине интервала отстаивания дисперсии и перед титрованием. По трем измерениям выбирают среднюю температуру воды, которую и принимают во внимание при выборе скорости падения частиц почвы в воде.

Взятие пробы дисперсии

Пробы отбираются специальной пипеткой на 25 мл с метками 7, 10 и 25 см. По истечении указанного срока, необходимого для взятия частиц заданной крупности, пипетку вводят внутрь цилиндра, стремясь попасть внутрь его поперечного сечения. Во избежание создания токов засасывание пробы

производят медленно, примерно за 20 секунд.

Дисперсию в количестве 25 мл засасывают с определенной глубины в пипетку, сливают в предварительно взвешенный алюминиевый бюкс, выпаривают воду и определяют вес искомой фракции.

Расчеты

В первую очередь вычисляется потеря от обработки HCl по формуле:

$$\Delta m / m_{\text{аб. сух.}} \cdot 100\%,$$

где Δm – потеря в весе, г;

$m_{\text{аб. сух.}}$ – навеска абсолютно сухой почвы.

В некарбонатных почвах потеря от обработки HCl небольшая и приходится в основном на несиликатные формы железа и алюминия. В этом случае ее прибавляют к илистой фракции. В карбонатных почвах потерю от обработки HCl указывают отдельно, включая ее в 100% гранулометрического состава.

Представление результатов. Результаты работы оформляются в виде таблицы. По ней дается название почвы по гранулометрическому составу.

Работа № 14. Определение капиллярной влагоемкости почвы

Цель работы: получить представление о формах влаги в почве, способах ее передвижения и доступности растениям.

Методы работы. Используется весовой метод. Почвенные капилляры насыщаются водой через бумажный фильтр. После взвешивания почвы до насыщения водой и после вычисляется процент капиллярной влагоемкости.

Ход работы

На технических весах взвешивают стеклянную трубку с прикрученной к ней фильтровальной бумагой и марлей, предварительно опущенными в воду и отжатыми.

Затем в эту трубку насыпают почву так, чтобы высота столбика была 5-10 см и взвешивают всю конструкцию.

Трубку закрепляют в штативе так, чтобы марля с фильтровальной бу-

магой были опущены в емкость с водой в течение 15 минут, далее марлю отжимают и трубку взвешивают.

Расчеты капиллярной влагоемкости (в %) проводятся по формуле:

$$(m_{в+п} - m_{н}) \cdot 100 / m_{н},$$

где $m_{в+п}$ – масса почвы после насыщения водой;

$m_{н}$ – масса абсолютно-сухой навески почвы.

Работа № 15. Определение полной влагоемкости почвы

Цель работы: получить представление об общей порозности почв, на основе которой идет расчет поливных норм в засушливых районах.

Методы работы. Определение проводится весовым методом.

Ход работы

Почву в стеклянной трубке, дно которой пропускает воду, помещают в стакан с водой. Вода должна находиться на верхнем уровне почвы в трубке. После появления пленки воды на поверхности почвы образец взвешивается. По разности веса почвы до погружения в воду и после рассчитывается процент полной влагоемкости.

Расчеты полной влагоемкости (в %) проводятся по формуле:

$$(m_{в+п} - m_{н}) \cdot 100 / m_{н},$$

где $m_{в+п}$ – масса почвы после насыщения водой;

$m_{н}$ – масса абсолютно-сухой навески почвы.

Раздел III. Анализ водной вытяжки

Анализ водной вытяжка проводится при изучении режимов питательных элементов в почвах, динамики почвенных процессов, при мониторинге почв, но особенно ценную и важную информацию он дает при изучении засоленных почв. К засоленным относится группа почв, отличающаяся происхождением и свойствами, но имеющая один общий признак – присутствие легкорастворимых солей в почвенном профиле.

Соли, растворимые в воде, могут быть вредны для растений и отлича-

ются по степени токсичности. Наиболее неблагоприятное воздействие на растения оказывают сода и хлориды. В.А. Ковда представлял такой ряд водорастворимых солей по степени их токсичности:



От типа и степени засоления зависят свойства почв и их плодородие.

Анализ водной вытяжки засоленных почв способствует получению информации об общем содержании легкорастворимых солей в почве и степени ее засоления, о качественном составе солей и количественном их соотношении, о типе и стадии засоления конкретной почвы, а также о присутствии и концентрации токсичных солей.

В зависимости от задач исследования проводится полный или сокращенный анализ водной вытяжки.

При сокращенном анализе водной вытяжки в ней определяют:

- плотный остаток;
- щелочность нормальных карбонатов и бикарбонатов (или, в зависимости от рН, различные виды кислотности);
- анионы Cl^- , SO_4^{2-} ;
- катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

Работа № 16. Приготовление водной вытяжки и определение сухого и прокаленного остатков

1. Качественные испытания водной вытяжки почв

Е.В. Аринушкина [1970] рекомендует перед началом анализа водной вытяжки делать качественные пробы на присутствие в почве ионов Cl^- и SO_4^{2-} и Ca^{2+} . Это позволит установить необходимый объем вытяжки для количественного определения ионов, что важно для получения точных результатов анализа.

Качественные испытания проводят следующим образом: 5 г почвы помещают в чистый стаканчик, приливают 25 мл дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой 3 минуты, после чего фильтруют в другой чистый стаканчик через беззольный фильтр синей ленты. Полученный

фильтрат испытывают на содержание Cl^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} .

Проба на Cl^- : 5 мл фильтрата помещают в пробирку, подкисляют азотной кислотой (не содержащей HCl), что необходимо для разрушения бикарбонатов, которые дают осадок с Ag^+ . Далее прибавляют несколько капель раствора AgNO_3 и, взбалтывая, перемешивают. Наличие осадка свидетельствует о присутствии Cl^- . По характеру осадка устанавливают объем водной вытяжки для определения иона Cl^- (табл. 1).

В вытяжках из сильнозасоленных почв, имеющих хлоридное засоление, когда приходится брать малые объемы вытяжек для титрования (5-10 мл), взятую пробу следует разбавить водой до объема не менее 25-50 мл.

Проба на SO_4^{2-} : В пробирку берут 5 мл полученного фильтрата, подкисляют двумя каплями 10%-ного раствора HCl (не содержащей H_2SO_4) для разрушения карбонатов и бикарбонатов бария, прибавляют 2-3 капли 5%-ного раствора BaCl_2 и перемешивают. По характеру выпавшего осадка BaSO_4 устанавливают объем вытяжки, необходимый для определения SO_4^{2-} (табл.1).

Проба на Ca^{2+} . 5 мл фильтрата помещают в пробирку, подкисляют каплей 10%-ного раствора CH_3COOH , прибавляют 2-3 капли 4%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и перемешивают. По характеру осадка CaC_2O_4 устанавливают объем вытяжки, необходимый для определения Ca^{2+} (табл.1).

2. Приготовление водной вытяжки

Для получения сравнимых результатов все условия приготовления водной вытяжки (степень измельчения почвенных образцов, соотношение почва: вода, время их взаимодействия, температура, качество воды, используемой для приготовления вытяжки и т.д.) должны быть стандартизированы.

Стандартные условия:

используется почва, пропущенная через сито с размером ячеек в 1 мм;

соотношение почва: вода равно 1:5;

время взаимодействия – 3 минуты;

температура воды – 20° С.

Таблица 1.

Объем водной вытяжки для количественного определения ионов Cl^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} , в зависимости от результатов качественных реакций

Ион	Характер осадка	Содержание иона		Объем вытяжки для количественного определения иона, мл
		мг/100 мл вытяжки	г/100 г почвы (%)	
Cl^-	Большой хлопьевидный	>10	Десятые доли	5
	Сильная муть	10-5	Сотые	25
	Опалесценция	1-0,1	Тысячные	50 и более
SO_4^{2-}	Большой, быстро оседающий на дно	>50	Десятые доли	5
	Муть, появляющаяся сразу	10-1	Сотые	25
	Медленно появляющаяся слабая муть	1-0,5	Тысячные	50 и более
Ca^{2+}	Большой осадок, выпадающий сразу			5
	Муть, выделяющаяся при перемешивании			25
	Слабая муть, выделяющаяся при стоянии			50 и более

Вода, используемая для получения водной вытяжки, должна быть сво-

бодной от CO_2 , от примесей, образующихся при поглощении лабораторных газов и паров, таких как HCl , NH_3 , NO_2 и др., и иметь рН 6,6-6,8.

Таким образом, при получении водной вытяжки рекомендуется использовать дистиллированную воду, не содержащую CO_2 , (её получают 30-минутным кипячением), так как от концентрации диоксида углерода в воде или от парциального давления CO_2 в её газовой фазе зависит растворимость труднорастворимых карбонатов. Увеличение растворимости CaCO_3 приводит к увеличению концентрации карбонатных ионов и кальция, которые определяются в составе водных вытяжек.

Рекомендуется получать и анализировать водные вытяжки в помещениях, в воздухе которых не содержится хлористого водорода и аммиака, поглощение почвами которых может повлиять на результаты анализа.

Часто получение водных вытяжек сопряжено с определенными трудностями. При анализе почв, богатых легкорастворимыми солями, фильтрование водных суспензий идет быстро, водные вытяжки получаются прозрачными, так как соли коагулируют почвенные коллоиды. При малом содержании солей и, особенно, при щелочной реакции вытяжки фильтрование идет медленно, фильтрат опалесцирует и часто бывает мутным (в этом случае происходит пептизация коллоидов).

Ход приготовления водной вытяжки. На технических весах берут навеску воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, которая соответствует 50 или 100 г. абсолютно-сухой почвы. Для этого предварительно определяют гигроскопическую (для воздушно-сухих образцов) или полевую (для свежих, взятых непосредственно перед анализом образцов) влажность. Навеску почвы рассчитывают, исходя из влажности почвы. Например, при влажности почвы – 20 массовых %, навеска воздушно-сухой почвы в 100 г должна быть увеличена до 120 г, в 50 г – до 60 г и т.д. Навеску помещают в сухую колбу ёмкостью 500–750 мл и приливают 5-кратный объем дистиллированной воды, не содержащей CO_2 . Колбу закрывают пробкой и взбалтывают 3 минуты.

С целью получения прозрачных вытяжек суспензию переносят на фильтр сразу же после взбалтывания для того, чтобы почва забила поры фильтра и препятствовала прохождению коллоидных частиц. Фильтр (лучше складчатый) помещают в воронку диаметром 15-20 см так, чтобы он лежал на 0,5-1 см ниже края воронки. Нельзя допускать, чтобы фильтр был выше воронки, так как в этом случае по краю фильтра образуются «выцветы» солей, и концентрация их в фильтрате снижается. Желательно на фильтр перенести как можно больше водной суспензии. Первую порцию фильтрата (примерно 10 мл) собирают в химический стаканчик и выбрасывают, чтобы компоненты фильтра не влияли на состав вытяжки. Последующие порции перефильтровывают до тех пор, пока вытяжка не станет прозрачной. Прозрачный фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 250-500 мл. В случае медленного фильтрования воронку накрывают часовым стеклом, а в горло колбы вставляют тампон из ваты. Необходимо следить за скоростью фильтрации, окраской и прозрачностью фильтрата и фиксировать свои наблюдения в рабочем журнале.

При анализе водных вытяжек рекомендуется проводить контрольный опыт, для чего 250 мл дистиллированной воды без CO_2 ; проводят через все операции анализа, включая фильтрование. Результаты анализа контрольного раствора вычитают из результатов каждого из определений.

Водные вытяжки анализируют сразу же после их получения, так как со временем может измениться рН, концентрация карбонатных ионов и кальция в результате поглощения вытяжкой CO_2 из атмосферного воздуха или перехода CO_2 из водной вытяжки в атмосферу. Анализ фильтрата начинают с определения рН, щелочности и содержания хлорид-ионов.

3. Обесцвечивание водной вытяжки

Верхние горизонты большинства почв дают водные вытяжки, окрашенные органическими веществами. Наиболее интенсивное окрашивание наблюдается у солонцовых почв. Для определения состава водных вытяжек, особенно с применением колориметрических методов, важным условием

является их прозрачность и бесцветность.

Универсальным способом обесцвечивания является способ обесцвечивания углём. На 500 мл вытяжки прибавляют 3-5 г «черного угля» и периодически в течение 20 минут встряхивают, затем отфильтровывают. В случае сохранения окрашивания, обработку углем повторяют до полного обесцвечивания.

Есть и другие способы обесцвечивания вытяжки (сернокислым цинком и КОН, квасцами – метод Шмука, гипсом и др.), но они не имеют универсального характера и пригодны только при определении того или другого вещества.

4. Определение сухого и прокаленного остатков

Сухим, или плотным, остатком водной вытяжки называют массовую долю (%) высушенного при 105° остатка, полученного при выпаривании аликвоты водной вытяжки. Сухой остаток вытяжки дает представление об общем содержании в почве растворимых в воде органических и минеральных соединений. По количеству сухого остатка определяют степень засоления почвы. Но эта величина относительно приближенная, поскольку в процессе высушивания остатка гидрокарбонаты могут превращаться в карбонаты с выделением CO₂ и H₂O; образующиеся при выпаривании водной вытяжки сульфаты кальция и магния удерживают кристаллизационную воду; хлориды магния превращаются в MgОНСl с выделением свободного хлора.

Поскольку выпаривание занимает много времени, пробу на определение сухого остатка берут в первую очередь.

Ход определения. Аликвоту (25-50 мл) водной вытяжки помещают в предварительно высушенную при 105° в течение 3 часов и взвешенную на аналитических весах фарфоровую чашку объемом не менее 50 мл выпаривают на кипящей водяной бане. По окончании выпаривания чашку с остатком вытирают снаружи полотенцем и досушивают в сушильном шкафу при температуре 105° в течение 3 часов, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают

на аналитических весах. Если масса остатка не превышает 0,1 г, ограничиваются одним взвешиванием, если вес остатка больше 0,1 г, то остаток ещё раз высушивают в течение 1–2 часов при тех же условиях, вновь охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Рассчитывают величину сухого остатка в процентах по следующей формуле:

$$\text{сухой остаток, \%} = (a - b) \cdot M,$$

где a – вес чашки с сухим остатком после высушивания, г;

b – вес пустой чашки, г;

M – множитель пересчета на 100 г почвы.

Множители пересчета на 100 г почвы представлены в таблице 2.

В некоторых случаях при анализе водных вытяжек определяют величину прокаленного остатка, который дает представление об общем количестве водорастворимых солей и характеризует минерализацию водной вытяжки.

Ход определения прокаленного остатка. Высушенный и взвешенный сухой остаток прокаливают в той же чашке в муфельной печи при температуре темно-красного каления – 600°. Прокаливание повторяют до полного сгорания органических веществ, затем чашку с остатком охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по достижении постоянной массы вычисляют процентное содержание минеральных солей. Способ расчета такой же, что и при определении сухого остатка.

Таблица 2

Множители пересчета объема вытяжки на 100 г почвы
(при соотношении 1:5)

Анализируемый объем вытяжки, мл	Соответствующий вес почвы, г	Множитель пересчета на 100 г почвы
1	0,2	500
5	1	100
10	2	50
25	5	20
100	20	5

200	40	2,5
-----	----	-----

Если водные вытяжки мутные или темноокрашенные, то Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} определяют в прокаленном остатке.

Пример вычисления. Определение сухого остатка проведено в 50 мл водной вытяжки. Вес остатка 0,1852 г. Сухой остаток (в %) равен $0,1852 \cdot 10 = 1,852$, где 10 – множитель пересчета 50 мл на 100 г почвы.

Аналогично вычисляется процентное содержание прокаленного остатка.

Форма записи результатов опыта по определению сухого остатка.

№ образца	Вес почвы, г	Объём прилитой воды, мл	Аликвота вытяжки для сухого остатка, мл	№ чашки	Вес сухой чашки, г	Вес сухой чашки с сухим остатком, г	Вес сухого остатка, г	% сухого остатка
1	105,2	500	50	1	10,000	10,1852	0,1852	1,852

Работа № 17. Определение щелочности или кислотности

1. Определение щелочности от растворимых карбонатов (CO_3^{2-})

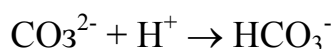
Щелочность водных вытяжек из почвы обуславливается содержанием в них карбонатов и бикарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов и щелочных солей кремневых и органических веществ. Все названные формы щелочных солей обычно не расчленяют, а выражают суммарную или общую щелочность в ионе HCO_3^- и из неё выделяют:

- а) щелочность карбонатов щелочных металлов – ион CO_3^{2-} , представленную главным образом содой (Na_2CO_3);
- б) щелочность бикарбонатов щелочных металлов – ион HCO_3^- , представленную главным образом двууглекислым натрием (NaHCO_3).

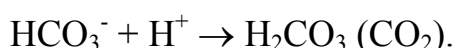
Щелочность от растворимых карбонатов (щелочность от нормальных

карбонатов, или частная щелочность) характерна для водных вытяжек из содовых солонцов и содовых солончаков, так как она обусловлена присутствием в почве Na_2CO_3 , а также щелочных солей кремневой и органических кислот. В карбонатных почвах эта щелочность обусловлена в определенной мере также углекислым магнием, который подщелачивает раствор, присутствуя даже в небольших количествах.

Растворимые карбонаты создают щелочную реакцию вытяжки, в результате чего она при добавлении фенолфталеина окрашивается в розовый цвет. При воздействии сильной кислоты с анализируемым раствором, содержащим ионы CO_3^{2-} , карбонат-ион присоединяет H^+ и переходит в HCO_3^- по схеме:



Конечную точку титрования CO_3^{2-} до гидрокарбонат-иона устанавливают по индикатору фенолфталеину (по исчезновению розовой окраски). Дальнейшее прибавление кислоты приводит к переходу HCO_3^- в H_2CO_3 по схеме:



Конечная точка титрования HCO_3^- до $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{CO}_2)$ устанавливается по индикатору метиловому оранжевому. То есть, по индикатору фенолфталеину оттитровывают лишь половину щелочности, обусловленной CO_3^{2-} . Титруя окрашенную фенолфталеином в розовый цвет вытяжку кислотой до обесцвечивания индикатора, определяют содержание в ней половины растворимых карбонатов. Образующиеся ионы HCO_3^- подкисляют раствор, вследствие чего рН снижается и становится меньше 8,2, а фенолфталеин обесцвечивается.

В системах, содержащих карбонаты, рН и соотношение карбонатных ионов зависит от парциального давления CO_2 . В связи с тем, что изменение рН и соотношения карбонатных ионов может происходить даже в процессе

проведения анализа в результате поглощения CO_2 из атмосферного воздуха при фильтровании суспензий, результаты определения CO_3^{2-} можно рассматривать лишь как условные. В последнее время при определении содержания CO_3^{2-} в почвенных растворах и водных вытяжках этот показатель существенно реже стали использовать в качестве диагностического.

Ход определения. 25-50 мл вытяжки помещают в коническую колбу на 100 мл и прибавляют 2 капли фенолфталеина. Окрашивание жидкости в розовый цвет означает присутствие нормальных карбонатов. Вытяжку титруют 0,02 н (или 0,01 н в зависимости от интенсивности окраски) раствором H_2SO_4 до обесцвечивания индикатора (исчезновения окраски). Титрование следует проводить быстро, поскольку насыщение вытяжки углекислотой обесцвечивает чувствительный к слабым кислотам фенолфталеин.

В сильноокрашенных органическим веществом вытяжках карбонат-ион определяют потенциометрическим титрованием. После титрования CO_3^{2-} в этой же пробе определяют общую щелочность.

Расчет ведут по следующей формуле:

$$\text{CO}_3^{2-}, \text{ мг-экв/100 г почвы} = a \cdot N \cdot 2 \cdot M,$$

где a - количество мл серной кислоты, пошедшее на титрование;

N - нормальность серной кислоты;

2 – коэффициент пересчета: при титровании по фенолфталеину карбонатная форма щелочности переводится в бикарбонатную, вследствие чего оттитровывается половина количества карбонатов щелочей, следовательно, на все количество нормальных карбонатов пойдет в 2 раза больше раствора серной кислоты;

M – множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл.2).

$$\text{CO}_3^{2-}, \% = \text{CO}_3^{2-}, \text{ мг-экв/100 г почвы} \cdot 0,030,$$

где 0,030 - молярная масса эквивалента карбонат-иона, г/ммоль.

Форма записи результатов опыта по определению щёлочности от растворимых карбонатов.

№ образца	V, мл вытяжки для опред.	Нормальность H ₂ SO ₄	Количество мл H ₂ SO ₄ пошедшей на титрование	Коэффициент пересчета на 100 г почвы	СО ₃ ²⁻ , мг-экв на 100 г почвы	СО ₃ ²⁻ , %
1	50	0,0215	0,6	10	0,258	0,0077

Реактивы. 1. 0,02 (0,01) н H₂SO₄.

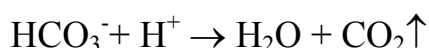
1. 1% раствор фенолфталеина в 95% спирте.

2. *Определение общей щелочности (НСО₃⁻)*

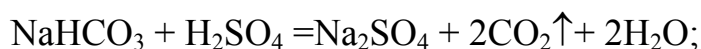
Общую щелочность (или щелочность от бикарбонатов) определяют в водных вытяжках из всех почв. Учитывается содержание в вытяжке НСО₃⁻ путем титрования аликвоты вытяжки кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода желтой окраски этого индикатора в оранжевую (золотистую т.е. до рН 4,4. В этом случае оттитровываются все основания, присутствующие в аликвоте анализируемого раствора.

В практике лабораторных работ содержание иона СО₃²⁻ и общую щелочность определяют в одной аликвоте раствора. В анализируемый раствор после определения СО₃²⁻-иона добавляют индикатор метиловый оранжевый и продолжают титрование до перехода НСО₃⁻ в Н₂СО₃. В этом случае кислотой титруются гидрокарбонат-ионы, и те, которые образовались при титровании СО₃²⁻ по фенолфталеину, и те, которые присутствовали в анализируемом растворе до начала титрования кислотой.

Ионы НСО₃⁻ взаимодействуют с водородом кислоты по схеме:



Или в молекулярном виде:



Как видно из приведенных уравнений, общая щелочность обусловлена присутствием в вытяжке двууглекислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. По метиловому оранжевому бикарбонаты оттитровываются полностью, поэтому общая щелочность является суммарной величиной всех бикарбонатов вытяжки. В окрашенных вытяжках общую щелочность определяют методом потенциометрического титрования. Титруют до заданных значений рН или получают кривую потенциометрического титрования.

Ход определения. После титрования растворимых карбонатов, а если они отсутствуют, непосредственно после прибавления фенолфталеина, в ту же аликвоту вытяжки прибавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и продолжают титровать той же кислотой (0,01 н или 0,02 н H_2SO_4) до изменения окраски индикатора из розовой в оранжевую. Титрование по метиловому оранжевому следует вести со «свидетелем», в качестве которого служит колбочка такого же объема и с таким же количеством вытяжки, в которую добавлен индикатор. Титрование считается законченным в тот момент, когда окраска титруемого раствора из желтой перейдет в оранжевую (золотистую). Можно пользоваться и смешанным индикатором Гроака. В этом случае переход является более четким. Раствор титруется до перехода зеленой окраски в явно фиолетовую.

Величину общей щелочности вычисляют по суммарному количеству кислоты, затраченной на титрование по фенолфталеину и метиловому оранжевому. Если растворимых карбонатов нет, расчет ведут по объему кислоты, затраченному на титрование только по метиловому оранжевому.

Расчет ведут по формуле:

$$HCO_3^-, \text{ мг-экв/100 г почвы} = a \cdot N \cdot M,$$

где a – суммарное количество мл серной кислоты, пошедшее на титрование по фенолфталеину и метиловому оранжевому;

N – нормальность серной кислоты;

M – множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл. 2).

$$\text{HCO}_3^-, \% = \text{HCO}_3^-, \text{ мг-экв/100 г почвы} \cdot 0,061,$$

где 0,061 – молярная масса эквивалента гидрокарбонат-иона, г/ммоль (граммовое значение мг-экв HCO_3^-).

Форма записи результатов по определению общей щелочности аналогична таковой по определению щелочности от растворимых карбонатов.

- Реактивы.
1. 0,02 (0,01) н H_2SO_4 .
 2. 0,1% водный раствор метилового оранжевого.

3. Определение кислотности

Если значение рН водной вытяжки лежит в кислой области, то в ней определяют разные виды кислотности. Кислотность водной вытяжки обусловлена содержанием в ней свободной углекислоты, органических кислот и ненасыщенных оснований. Эта кислотность, называемая часто титрованной, обычно очень мала, она характерна для кислых почв и составляет её активную кислотность, имеющую большое значение для жизни растений (содержание в 100 г почвы 0,001-0,0001 г свободной кислоты неблагоприятно для произрастания большинства растений).

Ход определения общей кислотности. Общая кислотность вытяжки вызывается совместным присутствием свободной угольной кислоты, свободных органических кислот и ненасыщенных соединений. Для её определения берут 50 мл водной вытяжки, прибавляют каплю фенолфталеина и титруют 0,01 н раствором NaOH до исчезающей розовой окраски.

Результаты вычисляют в мг-экв/100 г почвы.

$$\text{Общая кислотность, мг-экв/100 г почвы} = a \cdot N \cdot M,$$

где a - количество мл щелочи, пошедшее на титрование;

N - нормальность щелочи;

M - множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл. 2).

Форма записи результатов определения общей кислотности аналогична таковой по определению общей щелочности.

Ход определения кислотности от органических кислот. Эта кислотность вызывается свободными нелетучими органическими кислотами, а также их ненасыщенными соединениями. Для её определения берут 50-100 мл вытяжки, кипятят на электроплитке, пока не останется около $3/4$ первоначального объема. Прибавляют каплю фенолфталеина и титруют в горячем состоянии 0,01 н раствором NaOH до исчезающей розовой окраски. Результаты вычисляют в мг- экв/100 г почвы. Расчет аналогичен расчету общей кислотности.

Определение кислотности от свободной CO_2 . Кислотность от свободной CO_2 вычисляют по разности мг-экв/100 г почвы общей кислотности и кислотности от органических кислот. Для выражения содержания CO_2 в процентах необходимо содержание CO_2 в мг-экв/100 г почвы умножить на молярную массу эквивалента CO_2 (граммовое значение мг-экв CO_2 , равное 0,022 г/ммоль):

$$CO_2, \% = CO_2, \text{ мг-экв/100 г почвы} \cdot 0,022$$

Реактивы. 1. Однопроцентный спиртовый (95%) раствор фенолфталеина.

2. Растворы H_2SO_4 и NaOH готовятся из фиксаналов.

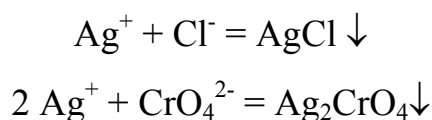
Работа № 18. Определение хлорид-ионов и сульфат-ионов в водной вытяжке

1. Определение хлорид-ионов

Перед началом определения необходимо провести качественную пробу на содержание Cl^- и в зависимости от нее брать необходимый объем вытяжки

(см. табл. 1)

Наиболее распространенным методом определения хлорид-ионов является аргентометрический метод Мора, основанный на взаимодействии их с ионами серебра в присутствии хромата калия как индикатора и образовании труднорастворимого хлорида серебра:



Из раствора сначала выделяется белый осадок хлорида серебра. Раствор при этом имеет желтую окраску от CrO_4^{2-} . После осаждения всех ионов хлора образуется красно-бурый осадок хромата серебра и раствор приобретает красноватый оттенок в точке эквивалентности. Определение хлорид-ионов по методу Мора рекомендуется проводить в нейтральной или близкой к нейтральной среде. В присутствии карбонат-ионов часть Ag^+ расходуется на образование Ag_2CO_3 , поэтому перед титрованием хлорид-ионов карбонаты следует разрушить кислотой. Обычно перед титрованием хлорид-ионов проводят определение щелочности, при котором карбонаты разрушаются. Таким образом, хлорид-ионы определяют в той же пробе, в которой проводилось определение щелочности.

Если вытяжка окрашена в темный цвет, определение Cl^- , SO_4^{2-} проводится несколько иначе. Описание приводится в работе № 18, раздел 3.

Ход определения. К бесцветной вытяжке, в которой оттитрована общая щелочность, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 (вытяжка становится желтой) и титруют 0,02 н раствором AgNO_3 до появления не исчезающей красно-бурой окраски.

При значительном количестве хлора происходит коагуляция, и выпавший осадок мешает титрованию. В этом случае за изменением окраски следят в осветленной части раствора над осадком. Изменение окраски легче проследить при сравнении титруемого раствора со «свидетелем». В качестве

«свидетеля» берут колбу такого же объема и с таким же количеством вытяжки и хромовокислого калия.

Оттитрованные пробы сливают в склянку для последующей регенерации нитрата серебра.

Расчет количества хлорид-ионов ведут по формуле:

$$\text{Cl}^-, \text{ мг-экв/100 г почвы} = a \cdot N \cdot M,$$

где a – количество мл азотнокислого серебра, пошедшее на титрование;

N – нормальность азотнокислого серебра (молярная концентрация эквивалентов AgNO_3 , ммоль/мл);

M - множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл. 2).

$$\text{Cl}^-, \% = \text{Cl}^-, \text{ мг-экв/100 г почвы} \cdot 0,035,$$

где 0,035 – молярная масса эквивалента Cl^- (граммовое значение мг-экв Cl^-), г/ммоль.

Форма записи результатов анализа по определению хлорид-ионов.

№ образца	Объем вытяжки для определения Cl^- , мл	Нормальность AgNO_3	V, мл AgNO_3 пошедшая на титрование	Множитель пересчета на 100 г почвы	Cl^- , мг-экв/100 г почвы	Cl^- , %
1	50	0,1012	2,45	10	2,48	0,086

Реактивы. 1. 10 % раствор K_2CrO_4 .

2. 0,01 н AgNO_3 .

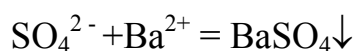
2. Определение сульфат-ионов

Сульфаты, переходящие из твердых фаз засоленных почв в водные вытяжки, представлены главным образом легкорастворимыми сульфатами щелочей и магния и менее растворимым сульфатом кальция - гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot$

2H₂O).

Сульфат-ионы в составе водных вытяжек могут быть определены инструментальными электрометрическими и спектроскопическими методами, а также химическими – гравиметрическими и титриметрическими. Все методы определения сульфат-ионов, и инструментальные, и химические, основаны на образовании труднорастворимых сульфатов, главным образом сульфатов бария и свинца.

Гравиметрический (весовой) метод определения сульфат-ионов основан на их осаждении раствором BaCl₂ в виде BaSO₄:



Ход определения. 5 – 50 мл водной вытяжки, согласно качественной пробе (см. раздел 1.1, табл. 1), помещают в термостойкий стакан, подкисляют соляной кислотой (10% HCl) до кислой реакции (по метиловому красному до розовой окраски). Нагревают до кипения (осаждение ведут из горячего подкисленного раствора для получения крупнокристаллического осадка).

В опалесцирующих вытяжках при нагревании подкисленного раствора выпадает небольшой хлопьевидный осадок коллоидов, который отфильтровывают через маленький фильтр с синей лентой, промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl и только после этого осаждают сульфат-ионы. Опалесцирующую вытяжку после подкисления можно оставить стоять до следующего дня, после чего отфильтровать и промыть осадок.

В сильноокрашенных вытяжках из солонцов и солонцеватых почв ион SO₄²⁻ определяют в прокаленном остатке, поскольку присутствие органических веществ мешает определению сульфат-ионов.

В нагретом до кипения растворе проводят осаждение SO₄²⁻: прибавляют 3-5 капель 1%-ного раствора пикриновой кислоты для укрупнения осадка BaSO₄, после этого приливают при постоянном помешивании 5-10 мл нагретого до кипения 10%-ного раствора BaCl₂ (осторожно, яд). Кипячение при помешивании продолжают 2-3 минуты, затем закрывают стеклом и оставляют стоять в теплом месте (на песчаной или водяной бане) на 4 часа для фор-

мирования осадка. После этого вытяжку испытывают на полноту осаждения. Раствор фильтруют через плотный (синяя лента) беззольный фильтр, предварительно промытый 2-3 раза кипящей дистиллированной водой. Осадок промывают кипящей дистиллированной водой (подкисленной соляной кислотой) до исчезновения в промывных водах реакции на барий (проба проводится серной 10%-ной кислотой: появление белой мути свидетельствует о наличии Ba^{2+}).

Осадок подсушивают на воздухе, помещают в предварительно взвешенный на аналитических весах прокаленный фарфоровый тигель и затем озоляют и прокаливают в муфеле при температуре 800-900° в течение 40-45 минут. После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Содержание SO_4^{2-} в вытяжке вычисляют по формуле:

$$SO_4^{2-}, \% = (a - b) \cdot 0,411 \cdot M,$$

где а – вес тигля с осадком, г;

в – вес пустого тигля, г;

0,411 – коэффициент пересчета $BaSO_4$ на SO_4^{2-} ;

М – множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл. 2).

$$SO_4^{2-}, \text{ мг-экв/100 г почвы} = (SO_4^{2-}, \% \cdot 1000) : 48,03 = SO_4^{2-}, \% \cdot 20,82,$$

где 48,03 – эквивалентный вес сульфат-иона;

20,82 – пересчет грамм-иона SO_4^{2-} в мг-экв SO_4^{2-} .

Форма записи результатов определения сульфат-иона.

№ образца	Объем вытяжки взятый для определения	№ тигля	Вес пустого прокаленного тигля, г	Вес тигля с осадком, г	Вес осадка, $BaSO_4$, г	Множитель пересчета на 100 г почвы	% SO_4^{2-}	SO_4^{2-} , мг/экв на 100 г почвы
1	20	1	10,000	10,0214	0,0214	25	0,22	4,58

Реактивы.

1. 1%-ный раствор пикриновой кислоты.
2. 10%-ный раствор $BaCl_2$.
3. 10%-ный раствор HCl .
4. 0,1%-ный спиртовой (60%) раствор метилового красного.

Работа № 19. Определение катионов в водной вытяжке

1. Определение кальция и магния

Соединения кальция и магния, которые переходят из твердых фаз почв в почвенные растворы и водные вытяжки, представлены легкорастворимыми хлоридами, нитратами, нитритами и слаборастворимыми солями – гипсом, кальцитом, доломитом и, возможно, магнезитом. Магний, кроме этого, присутствует в почвах в виде легкорастворимых сульфатов.

Концентрация магния в водных вытяжках из засоленных почв может в значительной степени превышать концентрацию кальция, потому что сульфаты магния легкорастворимы, а карбонат магния характеризуется более высоким произведением растворимости, чем кальцит, который при взаимодействии с карбонат-ионами образуется в первую очередь.

Количественное определение кальция и магния проводят инструментальными (электрометрическими и спектроскопическими) и классическими (гравиметрическими и титриметрическими) методами. Кальций и магний определяют эмиссионным пламенно-фотометрическим и атомно-адсорбционным методами. Чаще всего определение этих катионов ведут комплексонометрическим методом, т.е. путем титрования раствором комплекса III (трилон Б). При комплексонометрическом определении кальция и магния мешают переходящие в водную вытяжку ионы металлов (Fe, Al, Mn, Cu и др.). Поскольку количество их очень мало, влияние мешающих катионов устраняют, маскируя, а не отделяя их. Для этого используют сульфид Na, триэтаноламин, диэтилдитиокарбаминат натрия. Для восстановления Mn (IV) в вытяжки добавляют солянокислый гидроксилламин. Чтобы при подщелачи-

вании не выпадал в осадок карбонат кальция, вытяжку подкисляют, переводя CO_3^- и HCO_3^- в H_2CO_3 (CO_2) и кипятят для удаления CO_2 , так как в присутствии CO_3^- и HCO_3^- получаются заниженные результаты определения кальция. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} может быть проведено последовательно в одной пробе вытяжки и титрованием двух проб, в одной из которых определяют Ca^{2+} в другой – сумму Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержание Mg^{2+} вычисляют по разности. Чаще используют последний прием.

Ход определения. Прежде чем определить кальций, следует качественно испытать вытяжку на его содержание (см. раздел 1.1, табл. 1).

Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} начинают с определения их суммы. Для этого берут в зависимости от качественной пробы 5-50 мл водной вытяжки, помещают в коническую колбу объемом 250 мл и доводят объем вытяжки до 100 мл дистиллированной водой. Для устранения влияния мешающих катионов добавляют на кончике шпателя сульфид натрия и солянокислый гидроксилламин. Затем нагревают до 80° (до появления первых пузырьков, оторвавшихся от дна колбы). После этого приливают 10 мл хлоридно-аммиачного буфера с рН 10, чтобы создать определенную среду, и добавляют индикатор хромоген черный. Титруют трилоном Б 0,01 н или 0,05 н до перехода винно-красной окраски через фиолетовую в голубую (оттитрованный раствор оставляют для комплексометрического определения в нем ионов SO_4^{2-}). Обязательно титрование холостой пробы для определения содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде и реактивах.

Параллельно с суммой ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в другой аликвоте водной вытяжки определяют Ca^{2+} . Вытяжку помещают в коническую колбу для титрования на 250 мл, доводят объем дистиллированной водой до 100 мл, приливают 2,5 мл 0,5%-ного раствора Na_2CO_3 и 13 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH , добавляют индикатор мурексид. Раствор титруют трилоном Б той же нормальности до перехода ярко-розовой окраски в фиолетовую (лиловую).

Расчет проводят по следующим формулам:

$$\text{Ca}^{2+}, \text{ мг-экв/100 г почвы} = a \cdot N \cdot M,$$

где a – количество мл трилона Б, пошедшее на титрование Ca^{2+} ,

N – нормальность трилона Б;

M – множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл. 2).

$$\text{Ca}^{2+}, \% = \text{Ca}^{2+}, \text{ мг-экв/100 г почвы} \cdot 0,040,$$

где 0,040 - молярная масса эквивалента Ca^{2+} , г/ммоль.

$$\text{Mg}^{2+}, \text{ мг-экв/100 г почвы} = (b - a) \cdot N \cdot M,$$

где b – количество мл трилона Б, пошедшее на титрование суммы Ca^{2+} и



a – количество мл трилона Б, пошедшее на титрование Ca^{2+} ,

N – нормальность трилона Б;

M – множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл. 2).

$$\text{Mg}^{2+}, \% = \text{Mg}^{2+}, \text{ мг-экв/100 г почвы} \cdot 0,024,$$

где 0,024 - молярная масса эквивалента Mg^{2+} , г/ммоль.

Форма записи результатов определения кальция и магния.

№ образца	Объем, мл вытяжки взя- тый для тит- ров	Нормаль- ность трило- на Б	V, мл трило- на Б, пошед- шие на тит- рование	Множитель пересчета на 100 г почвы	Ca^{2+} , мг- экв/100 г почвы	Ca^{2+} , %
1	25	0,01	8,25	20	1,65	0,066

Реактивы. 1. 0,5% раствор Na_2CO_3 .

3. 10% раствор NaOH или KOH.
4. Мурексид в сухом виде (в смеси с NaCl) или в растворе.
5. Буферный раствор с pH 10.
6. Хромоген черный в сухом виде (в смеси с NaCl) или в растворе.

2. Определение Na^+ и K^+

В настоящее время натрий и калий в водных вытяжках и почвенных растворах определяют методами атомной спектроскопии – эмиссионной фотометрии пламени и пламенным атомно-абсорбционным методом.

Определение калия и натрия на пламенном фотометре

Принцип количественного определения калия и натрия на пламенном фотометре основан на том, что каждый элемент имеет свой характерный спектр излучения, а интенсивность спектра зависит от концентрации элемента.

Пламенный фотометр состоит из трех частей: собственно фотометр, газовый баллон и компрессор, подсоединенные к фотометру.

При подготовке прибора к работе вначале включают воздушный компрессор, который подает сжатый воздух в фотометр, давление которого регулируется на панели фотометра ручкой и устанавливается в пределах 0,4-0,6 атм., что отслеживается по манометру.

Далее открывается вентиль на газовом баллоне. Газ подается в фотометр и поджигается и регулируется соответствующей ручкой на передней панели фотометра. Через искру газ поджигается, пламя регулируется. Оно должно быть спокойным, устойчивым. На панели фотометра есть ручка для установки нужного светофильтра.

Стрелку гальванометра необходимо установить на нуль, промывая систему дистиллированной водой, подаваемый через всасывающую трубочку.

После установления стрелки гальванометра на нуль можно приступать к определению элемента.

Для этого готовят шкалу образцов растворов из основного (концентри-

рованного) раствора. Основной эталонный раствор содержит K^+ 1 мг/мл. Аналогичный раствор готовят с содержанием Na^+ 1 мг/мл.

Серии образцовых растворов готовят путем отмеривания бюреткой разных количеств основного эталонного раствора в мерные колбы, которые потом заполняют до метки дистиллированной водой.

Приготовленные стандартные растворы с известным содержанием калия или натрия вводят в пламя и после установления стрелки гальванометра снимают отсчет по шкале гальванометра.

Для построения калибровочной кривой на миллиметровой бумаге на оси ординат откладывают значения концентраций стандартных растворов, а на оси абсцисс – показания гальванометра. Пользуясь этой кривой, находят величину концентрации элемента в испытуемых растворах и пересчитывают результаты на 100 г почвы с учетом соотношения между почвой и раствором.

Реактивы. 1. KCL. Основной эталонный раствор с содержанием K^+ 1 мг/мл получают растворением 1,908 г х.ч. KCL в 1 л дистиллированной воды.

2. NaCL. Основной эталонный раствор с содержанием Na^+ 1 мг/мл получают растворением 2,5421 г х.ч. NaCL в 1 л дистиллированной воды.

3. Определение Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}

в темноокрашенных и мутных водных вытяжках

Хлориды, сульфаты, кальций и магний в темноокрашенных и мутных вытяжках определяют в остатке после прокаливании. Это позволяет освободиться от окрашивающих органических веществ. Последующее фильтрование позволяет отделить легкорастворимые соли от взвешенных частиц, загрязняющих прокаленный остаток и обуславливающих мутность водных вытяжек.

Определенное количество водной вытяжки (в зависимости от содержания определяемых ионов) помещают в фарфоровую чашку, выпаривают до суха на водяной бане и прокаливают сухой остаток в муфельной печи при температуре 600° в течение 10-15 минут. Если осадок не побелел, чашку ох-

лаждают, содержимое её смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, после чего остаток подсушивают на водяной бане и снова ставят в муфельную печь на 10-15 минут при температуре 600°. После полного сгорания органического вещества при анализе водной вытяжки из солонцов прокаленный остаток смачивают несколькими каплями HCl (уд. вес 1,19) для того, чтобы обезвоживать кремневую кислоту. Затем его подсушивают на песчаной бане и ещё раз повторяют обработку сухого остатка HCl (уд. вес 1,19), после чего сразу же приливают 2-3 мл дистиллированной воды и отфильтровывают выделившуюся SiO₂ через маленький беззольный фильтр, тщательно промывая при этом осадок дистиллированной водой.

Если нужно знать содержание кремневой кислоты, перешедшей в водную вытяжку, фильтр с осадком сжигают и взвешивают. Фильтрат и промывные воды собирают в химический стаканчик ёмкостью 100 мл и проводят определение анионов и катионов.

Определение Cl⁻ проводят аргентометрическим титрованием по Мору (см. работу № 18).

Определение SO₄²⁻ проводят после осаждения в фильтрате и промывных водах полуторных оксидов аммиаком. Осадок полуторных оксидов отфильтровывают через рыхлый беззольный фильтр, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбочку ёмкостью 100 мл. Если нужно знать содержание полуторных оксидов, то фильтр с осадком сжигают и взвешивают. Для определения SO₄²⁻ берут из колбочки 25-50 мл раствора и определяют содержание сульфат-ионов (см. работу № 18).

Определение Ca²⁺ и Mg²⁺ проводят без выделения полуторных оксидов в присутствии триэтаноламина комплексонометрическим методом.

Работа 20. Определение показателей, используемых при полном анализе водной вытяжки

1. Определение водорастворимых органических веществ

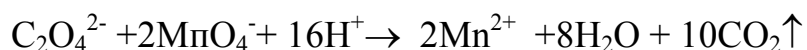
О содержании водорастворимых органических веществ судят по окис-

ляемости водных вытяжек. Различают перманганатную окисляемость (по методу Кубеля-Тиманна) и бихроматную окисляемость (по методу Тюрина). Перманганатная окисляемость составляет примерно 50% от истинной окисляемости, т. е. от полного окисления органического углерода до CO_2 . Бихроматная окисляемость соответствует лишь 75% общего содержания углерода органических веществ водной вытяжки. Это связано с различной степенью окисленности природных органических соединений. И хотя окисление их перманганатом и хромовой кислотой происходит не полностью, тем не менее, оба метода позволяют проводить сравнительное изучение содержания водорастворимых органических веществ почвы, особенно, если эти методы применять сопряженно. Перманганатная окисляемость дает представление о содержании в почве наиболее легкоокисляемых веществ, бихроматная – о содержании более трудноокисляемых. Определение окисляемости органических веществ проводят в 2-х повторностях.

Определение перманганатной окисляемости основано на окислении органических веществ в кислой среде марганцовокислым калием:



Избыток перманганата восстанавливают щавелевой кислотой, после чего остаток щавелевой кислоты учитывают обратным титрованием перманганата:



Данный метод применим при небольшом содержании хлоридов (не больше 30 мг Cl^- в 100 мл вытяжки). Если хлоридов много, они взаимодействуют с перманганатом, искажая результаты содержания водорастворимых органических веществ.

Ход определения. 25-50 мл вытяжки помещают в коническую колбу (колбы должны быть обработаны хромовой смесью, а затем перманганатом при кипячении в кислой среде) емкостью 250 мл и разбавляют дистиллированной водой до объема 100 мл. Прибавляют 10 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 и титруют 0,05 н раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, исчезающей

в течение 1 минуты. Записывают количество KMnO_4 , затраченное на это титрование. Затем из бюретки приливают к анализируемому раствору точно 10 мл 0,05 н раствора KMnO_4 . В раствор бросают несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца, чтобы кипение было равномерное. Прикрывают колбу маленькими воронками, ставят на горячую электроплитку с закрытой спиралью и доводят до кипения. Кипятят пробу точно 10 минут (по песочным часам). Кипение должно быть спокойным, а раствор должен оставаться окрашенным. Если раствор обесцветится или приобретёт желтоватую окраску, определение следует повторить с меньшим количеством вытяжки. После кипячения приливают бюреткой ровно 10 мл 0,05 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, перемешивая прилитую щавелевую кислоту взбалтыванием колбы с раствором, после чего сразу же титруют по каплям из бюретки горячий обесцвеченный раствор вытяжки 0,05 н раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты.

Для установления величины саморазложения перманганата при кипячении в кислой среде проводят контрольный (или холостой) опыт: к 100 мл дистиллированной воды приливают все необходимые реактивы и проводят окисление, как описано выше, заканчивая титрованием до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Результаты контрольного опыта вычитают из общего количества KMnO_4 , затраченного на окисление органических веществ водной вытяжки.

Содержание водорастворимых органических веществ вычисляют в процентном содержании углерода по формуле:

$$C, \% = [(a + a_1 - k) \cdot n_1 - v \cdot n_2] \cdot 0,003 \cdot M,$$

где a - количество мл KMnO_4 , пошедшее на титрование до кипячения;

a_1 - количество мл KMnO_4 , пошедшее на титрование после кипячения;

k - показания контрольного опыта;

n_1 - нормальность раствора KMnO_4 ;

n_2 - нормальность раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,

в - количество мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, израсходованное для обесцвечивания KMnO_4 ;

0,003 - величина мг-экв углерода;

М - множитель пересчета взятого объема вытяжки на 100 г

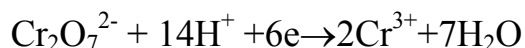
Реактивы. 1. 25% H_2SO_4 (т. е. H_2SO_4 1:3).

2. 0,05 н KMnO_4 .

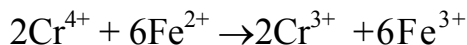
3. 0,05 н $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2. Определение бихроматной окисляемости

Данный метод основан на окислении органических веществ хромовой кислотой, вследствие чего шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного:



Избыток хромовой кислоты, оставшейся в растворе после окисления, определяют титрованием солью Мора:



Ход определения. 10-25 мл водной вытяжки помещают в коническую колбу на 100 мл, упаривают досуха на водяной бане и медленно приливают из бюретки 10 мл 0,2 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Колбы ставят в нагретый сушильный шкаф и выдерживают 20 минут при температуре 140-160°. После охлаждения внутренние стенки колб обмывают небольшим количеством дистиллированной воды. Добавляют 6-8 капель фенилантраниловой кислоты и оттитровывают 0,1 н раствором соли Мора (до бутылочно-зеленой окраски).

Следует провести холостое определение для уточнения нормальности соли Мора непосредственно в день титрования, поскольку она со временем уменьшается.

Холостое определение. В 100 мл коническую колбу медленно из бюретки наливают 10 мл 0,2 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Колбу ставят в нагретый шкаф и выдерживают 20 минут при температуре 140-160° вместе с определяемыми пробами. Затем вынимают из шкафа и после охлаждения титруют солью Мо-

ра по фенилантраниловой кислоте до зеленого цвета.

Уточнение нормальности соли Мора. В коническую колбу на 250 мл приливают 1 мл концентрированной H_2SO_4 , добавляют 10 мл соли Мора (точно из бюретки) и 50 мл дистиллированной воды. Титруют на холоде 0,1 н (или 0,05 н) $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски, исчезающей в течение 1 минуты. Расчет нормальности соли Мора (N_1) ведут по формуле:

$$N_1 = (N_2 \cdot V_2) : V_1,$$

где N_2 – нормальность $KMnO_4$,

V_1 – объём соли Мора, мл;

V_2 – объём $KMnO_4$, мл.

Содержание водорастворимого органического вещества рассчитывают по формуле:

$$C, \% = (a - b) \cdot N \cdot 0,003 \cdot M \cdot 1,3,$$

где a - количество мл соли Мора, пошедшее на титрование холостой пробы,

b - количество мл соли Мора, пошедшее на титрование анализируемой вытяжки,

N - нормальность соли Мора,

0,003 - граммовое значение мг-экв углерода,

M - множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы (см. табл.

2)

1,3 - коэффициент, введенный Тюриным.

Реактивы. 1. 0,2 н $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной H_2SO_4 .

2. 0,1 н раствор соли Мора.

3. Раствор N-фенилантраниловой кислоты.

3. Определение железа

Обычно содержание водорастворимого железа определяют в кислых почвах. Аликвоту (20-40 мл) водной вытяжки помещают в мерную колбу на 50 мл и

добавляют несколько кристаллов аскорбиновой кислоты для перевода трехвалентного железа в двухвалентное. Затем приливают 1 мл 10%-ного раствора фтористого натрия, 1 мл 10%-ного раствора борной кислоты, 2 мл буферного раствора с рН 4,75. Смесь в колбе должна приобрести желтую окраску. Затем приливают 1 мл раствора α, α - дипиридила и доводят водой до метки. Колбы выдерживают 30 минут, затем колориметрируют.

Расчет проводят по формуле:

$$\text{FeO, \%} = (a \cdot M) : 1000,$$

где a – величина концентрации FeO по калибровочной кривой;

M - множитель пересчета объема вытяжки на 100 г почвы.

$$\text{FeO, мг-экв/100г почвы} = \text{FeO, \%} \cdot 35,8,$$

где 35,8 - коэффициент пересчета грамм-иона FeO в мг-экв FeO.

Реактивы. 1. Аскорбиновая кислота (кристаллическая).

2. 10% NaF.

3. 10% H_3BO_3 .

5. Буферный раствор с рН 10.

6. α, α -дипиридил.

Работа № 21. Проверка точности результатов анализа водных вытяжек и их интерпретация

По окончании анализа водной вытяжки составляется сводная таблица результатов. Содержание катионов и анионов представляется в процентах и мг-экв/100 г почвы.

Сводная таблица результатов анализа водной вытяжки

№ образца	Горизонт, глубина, см	Плотный остаток, %	Прокаленный остаток, %	Анионы				Сумма анионов	Катионы				Сумма катионов	Сумма ионов и катионов
				CO_3^{-2}	HCO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{-2}		Ca^{+2}	Mg^{+2}	K^{+}	Na^{+}		
1	A 0-10			% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв	% мг-экв

Далее следует провести определение точности полученных результатов.

Можно сделать это путем сопоставления величины сухого, или плотного, остатка с суммарным процентным содержанием анионов и катионов. Однако такой способ проверки недостаточно надежен, т. к. сумма ионов может быть больше или меньше величины сухого остатка, а величина сухого остатка не всегда дает правильное представление о содержании солей в вытяжках.

В засоленных почвах, где растворимых органических веществ мало, сумма ионов часто равна величине плотного остатка. Если растворимые в воде соли кристаллизуются с большим количеством гидратной воды, трудно отдаваемой при высушивании, вес остатка будет значительно выше, чем сумма ионов. В этом случае сумму солей сравнивают с величиной прокаленного остатка.

Различия в величинах сухого остатка и суммы ионов могут быть обусловлены превращением в процессе высушивания гидрокарбонатов в карбонаты с выделением H_2O и CO_2 , хлоридов магния в $MgOHCl$ с выделением свободного хлора. Особенно большое расхождение будет в темноокрашенных вытяжках за счет органических веществ, перешедших в неё. В этом случае сумму солей также следует сравнивать с величиной прокаленного остатка. При точно выполненном анализе водной вытяжки расхождение между величиной сухого остатка и суммой солей не превышает 5%.

Более надежным способом контроля точности выполнения анализа является сопоставление в составе водных вытяжек суммы миллимолей эквивалентов анионов и катионов. Ввиду электронейтральности растворов количество миллимолей эквивалентов катионов должно соответствовать суммарному количеству миллимолей эквивалентов анионов. Однако и этот способ не всегда оказывается надежным, т. к. в водную вытяжку могут переходить соединения, не всегда в ней определяемые, например катионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} в кислых вытяжках, SiO_3^{2-} в щелочных вытяжках, NO_3^- в солончаках нитратного засоления.

Результаты анализа водных вытяжек можно также проверить сопоставлением результатов прямого определения натрия и калия пламенно-фотометрическим методом с косвенным определением натрия расчетным пу-

тем. Если оно даст близкие результаты, значит все химические анализы выполнены правильно.

Результаты исследования водной вытяжки используются для установления степени засоленности почв. Засоленными считают те почвы или отдельные горизонты, в которых содержание водорастворимых солей, то есть величина сухого (плотного) остатка превышает 0,30%.

Различают следующие степени засоления почв:

Незасоленные	Содержание солей меньше 0,30 %.
Слабозасоленные	Содержание солей меньше 0,3 – 0,5%
Среднезасоленные	Содержание солей меньше 0,5 – 1,0%
Сильнозасоленные	Содержание солей меньше 1,0 – 2,0 %
Очень сильнозасоленные	Содержание солей меньше > 2%

По преобладанию анионов и катионов устанавливаются типы засоления почв.

Типы засоления почв

По анионам, мг-экв				По катионам, мг-экв			
Типы засоления	<u>Cl</u>	<u>SO₄</u>	<u>HCO₃</u>	Типы засоления	<u>Na+K</u>	<u>Ca+Mg</u>	<u>Mg</u>
	SO ₄	Cl	Cl-SO ₄		Ca+Mg	Na+K	Ca
Хлоридный	> 2	< 0,5	–	Натриевый	> 2	< 0,5	–
Сульфатно-хлоридный	1 – 2	0,5 – 1,0	–	Магниево-натриевый	1 – 2	0,5 – 1,0	> 1
Хлоридно-сульфатный	0,2 – 1	1,0 – 5,0	–	Кальциево-натриевый	1 – 2	0,5 – 1,0	< 1
Карбонатно-сульфатный	< 0,2	> 5,0	–	Кальциево-магниевый	< 1	> 1	> 1
Сульфатный	< 0,2	> 5,0	1	Магниево-кальциевый	< 1	> 1	< 1
Сульфатно-содовый	–	–	2				

Раздел IV.

ПОРЯДОК РАБОТЫ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ UV-1650

Работа с программой UV Probe

Спектрофотометр UV -1650 (рис. 13) используется в почвенных исследованиях либо для количественных анализов (определение содержания легкорастворимых фосфатов, органического азота, подвижного железа), либо для анализа строения макромолекул, например, гуминовых кислот. Управление прибором осуществляется посредством специального программного пакета.



Рис. 13. Общий вид спектрофотометра UV-1650

UV Probe представляет собой унифицированный программный пакет с общим набором возможностей, представляющий собой четыре программы в одной: спектральный модуль, фотометрический модуль, кинетический модуль и генератор отчетов. Каждый открывается в своем собственном окне внутри окна UV Probe, и каждый имеет свои цели и возможности.

Работа с фотометрическим модулем

Основной целью фотометрического модуля является определение концентрации вещества в образце. Сначала строится кривая стандартов, затем по ней рассчитываются концентрации неизвестных образцов. Модуль также дает возможность получать величины на основании уравнений, которые можно

выбрать или ввести.

Модуль имеет четыре панели: таблицы стандартов, калибровочной кривой, таблицы образцов/СОП, которая может показывать либо таблицу образцов, либо таблицу стандартной ошибки предсказания.

Создание и правка фотометрического модуля

Создание нового метода измерения.

1. Выберите Фотометрический в меню Окна для включения модуля.
2. Выберите Файл – Новый.
3. Выберите Правка – Метод.

Установка длин волн.

Это окно устанавливает длину волны или диапазон волн измерения. Длина волны или диапазон, установленные здесь, добавляются как колонка в таблицу..

1. Выберите Точка или Диапазон в окошке типа длин волн.
2. Если вы выбрали Точка, добавьте значение длины волны измерения кнопкой Добавить.
3. Если вы выбрали Диапазон, добавьте диапазон измерения кнопкой Добавить.
4. Нажмите кнопку Далее.

1. Создание калибровочной кривой

Откройте фотометрический модуль, убедитесь, что прибор подсоединен и проведите коррекцию базовой линии (см. «Работа со спектрофотометрическим модулем»).

Шаг 1 – создание метода сбора данных

Для построения многоточечной калибровочной кривой необходимо создать метод сбора данных. Можно измерить поглощение на двух длинах волн (например, 465 и 650) и рассчитать отношение поглощения на этих длинах волн.

1. Выберите Файл – Новый или нажмите на значок Создать на панели инструментов.

2. Выберите Правка – Метод или нажмите на значок Метод на панели инструмента, после чего стартует Мастер фотометрического метода.
3. В строку Длина волны введите 465 и нажмите Добавить. Затем введите 650 и нажмите Добавить.
4. Нажмите Далее, оставив все остальные установки по умолчанию.
5. В строке Тип выберите Многоточечный для построения калибровочной кривой по нескольким точкам.
6. В строке Формула выберите Отношение.
7. В строке WL1 выберите WL465.0.
8. В строке WL2 выберите WL650.0.
9. Убедитесь, что в строке Имя столбца находится Результат. Для каждого измеренного образца результат будет представлять собой отношение поглощения при 465 нм к поглощению при 650 нм.
10. В строке Порядок кривой выберите 1st.
11. Нажмите Далее 3 раза.
12. Появится страница Свойства файла. Не меняйте ничего и нажмите Готово.
13. Откроется окно Метода измерения. Нажмите клавишу Параметры прибора.
14. Выберите Поглощение в окошке Измерение. Остальные установки оставьте без изменения.
15. Нажмите Закрывать. Проверьте, что таблицы стандартов и образцов теперь включают колонки WL465.0. и WL650.0. и результат.

Шаг 2 – сохранение метода сбора данных

Для использования метода в дальнейшем необходимо сохранить его.

1. Выберите Файл – Сохранить как, затем убедитесь, что установлена директория Data.
2. В строку Имя файла введите PhotoMeth.
3. В строке Тип файла выберите расширение *.pmd, нажмите Сохранить.

2. Измерение стандартных образцов

Далее будет описана процедура выполнения измерения с использованием сохраненного метода.

Шаг 1 – ввод информации о файле

1. Выберите Файл – Новый для удаления существующего метода измерения.
2. Выберите Файл – Открыть. Убедитесь, что папка Data открыта.
3. В качестве типа файла выберите файл Метода измерения (*.pmd). Дважды щелкните в списке файлов на «PhotoMeth.std», чтобы открыть его.
4. Откроется окно Свойства файла, введите «Photo 1» в окошко Имя файла. Вводить расширение нет необходимости.
5. Если нужно в качестве информации добавить к данным измерения заголовков или комментариев, введите их в соответствующие окошки.
6. Нажмите кнопку Закрыть.

Шаг 2 – заполнение таблицы стандартов

Таблица стандартов – это таблица результатов (поглощения, пропускания, энергии или отражения), полученных для известных концентраций на определенной длине волны или длинах волн. Столбцы WL465.0. и WL650.0. и Результат должны быть добавлены в таблице. ID образца и значение концентрации теперь следует ввести для создания таблицы стандартов.

Введение в таблицу стандартов ID образцов и концентраций

1. Щелкните в таблицу стандартов, чтобы активировать ее. В заголовке появится (Актив.).
2. Введите в таблицу значения ID образцов (например, A; B; C) и концентраций (например, 0,0; 10,0; 20,0; 30,0 и т.д.).

Шаг 3 – измерение стандартных образцов

Спектрофотометр будет измерять каждый стандартный образец. Затем UV Probe по полученным данным построит калибровочную кривую.

Измерение образцов

1. Выполните соединение со спектрофотометром.

2. Поместите первый стандарт в кюветное отделение. Нажмите клавишу Read Std или F9. Когда появится сообщение: «Нет холостого опыта для этого стандарта. Продолжить?», нажмите Да. Спектрофотометр будет перемещаться на каждую длину волны, измерять поглощение, и программа будет вводить значения на длинах волн 465 и 650 нм в столбец Результат.

3. Повторите действия для каждого стандартного образца.

Шаг 4 – просмотр калибровочной кривой

1. Выберите Вид – Кривая стандарта, появится кривая.
2. При необходимости можно изменить порядок кривой на 2-ой или 3-ий. Для этого следует выбрать Правка – Метод или нажать на значок Метод. Выбрать клавишу Калибровка, затем поменять порядок кривой.

Шаг 5 – сохранение таблицы стандартов

Далее необходимо сохранить таблицу стандартов.

1. Выберите Файл – Сохранить как и проверьте, что открыта папка Data.
2. Введите в окошко Имя файла Стандарт 1, затем выберите тип файла – файл стандарта (*.std).
3. Нажмите Сохранить.

4. Измерение неизвестных образцов

Шаг 1 – создание таблицы образцов

Таблица образцов – это таблица значений, полученных для неизвестных концентраций веществ. Программа на основании калибровочного графика рассчитает концентрации для каждого образца в таблице.

Метод сбора данных для обеих таблиц одинаков, исключая информацию, полученную из результатов измерений. Следует ввести ID для всех исследуемых образцов.

1. Щелкните в таблицу образцов, чтобы активировать ее. В заголовке появится (Актив.).
2. Введите в таблицу значения ID образцов (например, F; G; H; I).

Шаг 2 – измерение неизвестного образца

1. Поместите образец в кюветное отделение спектрофотометра.
2. Нажмите клавишу Read Unk.

Прибор будет делать измерение на каждой длине волны, затем определять концентрацию образца по калибровочной кривой.

3. Повторите этот процесс. Посмотрите на результаты. Величины концентраций основаны на калибровочной кривой.

Шаг 3 – сохранение данных

Поскольку имя файла было установлено при вызове метода, необходимо его переписать.

1. Выберите Файл – Сохранить.

Работа со спектральным модулем (или порядок работы при снятии спектров поглощения)

Основной целью спектрального модуля является сканирование по диапазону длин волн с регистрацией поглощения, пропускания, отражения или энергии на каждой длине волны. Пользователь может сохранить собранные данные, просмотреть сохраненные данные на графиках, а также применить к ним такие способы обработки как Печать данных, или Поиск пиков, сохранить результаты обработки и распечатать их непосредственно из модуля.

1. Включите монитор, компьютер и спектрофотометр (последний должен прогреться не менее 30 минут).

2. Откройте программу UV Probe на рабочем столе.

3. Выберите панель «Спектральный модуль».

4. Если к компьютеру присоединен только один прибор, он выбирается программой автоматически, после чего следует нажать клавишу Connect. При соединении с прибором клавиша Connect заменяется на клавишу Start и активируются соседние с ней клавиши фотометра.

Модуль имеет три панели: операций, метода и графическую.

- Панель операций расположена слева наверху и содержит все данные и функции обработки, такие как Печать данных, Площадь пиков или Поиск пиков.

- Панель метода расположена ниже панели операций и показывает информацию о параметрах получения активного набора данных.
- Графическая модель расположена справа и содержит три варианта представления спектров – активный, наложение и последовательный.

Графические режимы

Для спектрального модуля существуют три графических режима для изображения данных: активный, наложение и последовательный.

В *активном режиме* данные активного набора изображаются в виде одной линии, которая появится на экране только после завершения их сбора.

Режим наложения следует выбирать для наблюдения за процессом сбора данных. Этот режим изображает сразу все наборы данных из памяти, при этом каждый показатель будет изображаться своей линией. Режим наложения содержит легенду для облегчения распознавания различных линий. Для помещения всех данных на один график можно использовать функцию Автомасштаб из контекстного меню. Во время сбора данных программа автоматически переключается в режим наложения и показывает данные в реальном времени.

Последовательный режим показывает каждый набор данных из памяти в виде отдельного графика. Графики располагаются сверху вниз. Чем больше наборов вызвано из памяти, тем меньше становится каждый график.

Шаг 1 – выполнение коррекции базовой линии

Коррекция базовой линии приравнивает фон к нулю на всем выбранном диапазоне длин волн и обеспечивает все последующие измерения в этом диапазоне, что дает хорошую точку сравнения перед сбором данных. Для компенсации дрейфа процедуру коррекции базовой линии необходимо выполнять периодически.

Примечание. Перед началом коррекции убедитесь, что ни луч образца, ни луч сравнения не заблокированы, а также что в кюветном отделении нет образца.

1. Нажмите кнопку фотометра Baseline для инициирования операции коррекции.

2. После появления диалогового окна Параметры базовой линии введите 700 и 300 как начало и конец диапазона длин волн.

3. Нажмите ОК. При процедуре коррекции базовой линии показания в окне Статус прибора меняются.

4. После завершения сканирования нажмите на клавишу История прибора внизу выходного окна и убедитесь в регистрации коррекции. Информация об аналитике, дата и время сохраняются программой UV Probe.

Шаг 2 – создание метода сбора данных

Создайте метод сбора данных в диапазоне длин волн от 750 до 350 нм при средней скорости сканирования в интервале измерения 1 нм. Измеряться будет поглощение растворов гуминовых кислот.

1. Нажмите на значок Метод, появится диалоговое окно Спектральный метод.

2. Введите 750 в Начало и 350 в Конец.

3. Выберите скорость Средняя.

4. Выберите интервал измерения 1,0 (если не включен автоинтервал измерения).

5. Нажмите на клавишу Параметры прибора – появится следующее диалоговое окно.

6. Выберите Поглощение в строке Режим измерения.

7. Нажмите ОК для установки параметров прибора. В окне Статус прибора быстро промелькнет надпись Настройка прибора.

Шаг 3 – сохранение метода сбора данных

Для использования метода в дальнейшем необходимо сохранить его.

4. Выберите Файл – Сохранить как.

5. В строку Имя файла введите SpecMeth.

6. В строке Тип файла выберите расширение *.smd, нажмите Сохранить.

Шаг 4 – сбор данных

Сбор данных включает в себя измерение поглощения образца. Во время измерения программа автоматически переходит в режим Наложение и устанавливает масштаб по оси X в пределах выбранного диапазона длин волн. Для удобного изображения данных масштаб по оси Y можно установить вручную.

Конфигурирование графика наложение

1. Щелкните по клавише Наложение.
2. Щелкните по минимальному значению оси Y и измените его на 1.
3. Щелкните по максимальному значению оси Y и измените его на 3.

Примечание. После завершения сканирования можно применить другой способ.

- Чтобы убедиться, что все данные правильно представлены на графике, используйте функцию Автомасштаб. Для этого щелкните правой клавишей и выберите Автомасштаб в появившемся меню.
- Чтобы увеличить область графика, нажмите левую клавишу мыши и, не отпуская ее, тащите получившийся прямоугольник на область, которую нужно увеличить. Затем отпустите клавишу.

Выполнение сканирования спектра

1. Поместите кювету с исследуемым образцом в кюветное отделение прибора.
2. Нажмите Start на панели прибора.
3. После завершения сканирования введите имя файла (например, Nitric Acid) в диалоговом окне Новый набор данных.
4. Введите имя папки (например, Data 1) и нажмите ОК.

К данному моменту собранные и названные данные находятся в памяти, но не сохранены на диске. Если закрыть программу, они будут потеряны. Для избежания этого следует сохранить данные в файле.

При сохранении спектрального файла программа записывает следующие позиции для каждого набора данных:

- таблица площади пика
- таблица выбора точек
- таблица поиска пиков
- информация о методе
- резюме
- история

Сохранение данных

1. Выбрать Файл – Сохранить как.
2. Выбрать подходящую директорию в верхней части диалогового окна Сохранить.
3. Ввести Humic Acid как имя файла.
4. Выбрать .src как тип файла.
5. Нажать Сохранить.

Примечание. Существуют два способа показать набор данных.

1. Открыть окно Свойства файла и щелкнуть в значок набора данных. Параметры будут показаны в таблице метода.
2. В окне Легенда щелкнуть дважды в набор данных.

Работа с модулем генератор отчетов

Генератор отчетов является инструментом оформления отчета, с помощью которого можно создавать, форматировать, сохранять и печатать отчеты. Последние могут включать графику, текст и вставленные объекты, а также объекты, сохраняющие связь с данным из модулей (связанные объекты).

Режимы операций с объектами

Для создания отчета необходимо вставить объект (график, страницу, текст) на страницу. Для этой цели существуют три режима операций с объектами: правка, выделенный и невыделенный.

Режим правки

При вставке объекта на страницу он автоматически находится в режиме

правки. При этом границы его заштрихованы и содержат квадратики по углам и в центре каждой стороны, что дает возможность править/менять текст в текстовом объекте, параметры и вид графического объекта.

Для выхода из режима правки необходимо щелкнуть за пределами границ объекта. Для возврата в режим правки необходимо дважды щелкнуть на объект.

Режим выделения

Для выделения объекта выйдите из режима правки, а затем щелкните невыделенный объект. При этом границы выделенного объекта будут представлять собой сплошные линии с квадратиками по углам и в центре каждой стороны. В этом режиме объект нельзя менять, но можно копировать, вырезать и через меню Свойства выполнять действия, специфичные для данного объекта.

Вставленные и связанные объекты

Вставленные и связанные объекты отличаются способом помещения в отчет и данными, которые становятся объектами.

Вставленные объекты

Эти объекты вставлены в отчет с помощью копирования и больше не содержат никаких связей с модулем, из которого они взяты. Изменение объекта в модуле не влияет на копию объекта в отчете и при сохранении отчета объект сохраняется в первоначальном виде. Таким образом, вставленный объект представляет собой независимую сущность со своими собственными данными.

Связанные объекты

Связанный объект зависит от модуля, с которым он связан. Он не имеет собственных данных и не изображает их до распечатки или Просмотра печати. Только в этот момент он извлекает данные из модуля. При сохранении отчета данные объекта не сохраняются. Сохраняется информация, описывающая объект и способ связи.

Например, если в отчет в качестве связанного объекта помещен спектр,

привязанный к активному набору данных, этот спектр в отчете будет обновляться каждый раз, когда обновляются исходные данные в спектральном модуле. При печати программа опрашивает спектральный модуль, и печатается последний активный спектр.

Чаще всего используются вставленные объекты, поэтому создание отчета будет рассмотрено только с этими объектами.

Создание отчета со вставленными объектами

Закройте в меню Вид клавиши управления прибором, строку состояния и выходное окно. Убедитесь, что панели инструментов остались. Создание отчета будет включать:

- конфигурирование пустой страницы отчета,
- копирование графика Наложение из спектрального модуля и вставка его в отчет,
- создание заголовка отчета,
- печать отчета.

Шаг 1 – конфигурирование сетки и полей

Сначала установите сетку 0,5 дюймов и поля 0,5 дюймов.

Конфигурирование сетки

1. Выберите Вид – Настройки.
2. Установите единицы измерения – дюймы.
3. Введите 0,5 и нажмите ОК.

Установка полей

1. Выберите Файл – Параметры страницы.
2. В разделе Поля установите все поля (левое, правое, верхнее, нижнее) 0,5 дюймов и нажмите ОК.

Шаг 2 –вставка спектра

Будет открыт файл Humic Acid.spc, сохраненный в спектральном модуле ранее, скопирован и затем вставлен в отчет.

Открытие файла и копирование спектра

1. Выберите Окно – Спектр для открытия спектрального модуля.

2. Выберите Файл – Открыть.
3. Щелкните Humic Acid в папке Data и затем Открыть.
4. На графической панели щелкните на клавишу Наложение.
5. Щелкните правой клавишей и выберите Автомасштаб.
6. Выберите Правка – Копировать.

Примечание. Спектр можно просто перетащить в отчет, если на экране одновременно открыты окна генератора отчетов и спектрального модуля.

Вставка спектра в отчет

1. Выберите Окно – Генератор отчетов.
2. Выберите Правка – Вставить, чтобы вставить спектр в отчет. Обратите внимание, что спектр изображен в рамке режима Правка. После вставки в отчет спектр больше не связан со спектральным модулем.

3. Щелкните за пределами рамки, чтобы перейти в режим без выделения, затем щелкните по графику один раз, чтобы перейти в выделенный режим. Увеличьте изображение, разместите его с учетом будущей подписи рисунка.

Примечание. Если увеличивать график при нажатой клавише Shift, он будет увеличиваться пропорционально.

Шаг 3 – создание заголовка отчета

Для создания заголовка будет использоваться клавиша Текст на панели объектов генератора отчетов.

1. Нажмите клавишу Текст.
2. Введите название отчета в текстовое окошко.
3. Расположите окно над графиком по вашему усмотрению.
4. Щелкните правой клавишей на текстовый объект и выберите Свойства.
5. Нажмите клавишу Шрифты. Выберите стиль и размер шрифта, затем щелкните по странице.
6. Выберите Файл – Просмотр печати, чтобы увидеть, как будет выглядеть отчет напечатанным.

7. Нажмите **Заккрыть**, чтобы вернуться к генератору отчетов.

Шаг 4 – печать и сохранение отчета

Теперь отчет будет отпечатан и сохранен для дальнейшего использования.

Печать отчета

- Выберите **Файл – Печать** или нажмите значок **Печать**.

Сохранение отчета

1. Выберите **Файл – Сохранить как**.
2. Введите название отчета как имя файла (ГК1, 32).
3. Нажмите **Сохранить**.

Литература

Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. – 487 с.

Вадюнина А. Ф., Корчагина З. А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986.– 416 с.

Воробьева Л.А. Химический анализ почв. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272с.
Когут К.М., Фрид А.С.. Сравнительная оценка методов определения содержания гумуса в почвах. Почвоведение, 1993. № 9. С. 119-123.

Лотов Р.А. К истории развития методов определения гумуса. Агрохимия, № 6, 1978. С. 127-435.

Методы экологического мониторинга: Большой специальный практикум: Учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2005. – 236 с.

Теория и практика химического анализа почв (Под редакцией Л.А. Воробьевой) – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

Химический анализ почв: Уч. пособие.- С-Петербург. - 1995. -264 с.

Содержание

Раздел I. Химические свойства почв

Работа № 1. Подготовка почвы к химическому анализу	3
Работа № 2. Определение гигроскопической влаги	5
Работа № 3. Определение рН водной и солевой вытяжки	6
Работа № 4. Определение легкорастворимых фосфатов в вытяжке Кирсанова фотоколориметрическим методом	7
Работа № 5. Определение обменных натрия и калия	12
Работа № 6. Определение гумуса почв	23
Работа № 7. Определение азота методом Несслера	44
Работа № 8. Определение гидролитической кислотности	47
Работа № 9. Определение подвижного алюминия	49
Работа № 10. Определение емкости поглощения почв	51
Работа № 11. Определение подвижных форм железа	54

Раздел II. Физические свойства почв

Работа № 12. Определение плотности твердой фазы почвы	57
Работа № 13. Определение гранулометрического состава почв	59
Работа № 14. Определение капиллярной влагоемкости почвы	62
Работа № 15. Определение полной влагоемкости почвы	63

Раздел III. Анализ водной вытяжки

Работа № 16. Приготовление водной вытяжки и определение сухого и прокаленного остатков	63
Работа № 17. Определение щелочности или кислотности	71
Работа № 18. Определение хлорид-ионов и сульфат-ионов	77

Работа № 19. Определение катионов в водной вытяжке	82
Работа № 20. Определение показателей, используемых при полном анализе водной вытяжки	87
Тема № 21. Проверка точности результатов анализа водных вытяжек и их интерпретация	92
Раздел IV. Порядок работы на спектрофотометре	
Работа с программой UV Probe	95
Работа с фотометрическим модулем	95
Работа со спектральным модулем	100
Работа с модулем генератор отчетов	104
Литература	109
Содержание	110